



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 283 750**

(51) Int. Cl.:

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 210/10 (2006.01)

C08F 220/00 (2006.01)

C08L 23/22 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C09D 123/22 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03705944 .1**

(86) Fecha de presentación : **29.01.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1474456**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

(54) Título: **Copolímeros alternos de monómeros de tipo isobutileno.**

(30) Prioridad: **15.02.2002 US 76984**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

(73) Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

(72) Inventor/es: **Coca, Simion;**
Coleridge, Edward R.;
McCollum, Gregory J.;
O'Dwyer, James B.;
Poole, James E. y
Trettel, Victoria A.

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

Copolímeros alternos de monómeros de tipo isobutileno.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a copolímeros de monómeros vinílicos. Más específicamente, la presente invención está dirigida a copolímeros que contienen monómeros de tipo isobutileno y su uso como agentes de control del flujo en composiciones de revestimiento termoendurecibles.

2. Descripción de la técnica relacionada

A menudo se observa que los monómeros que no se homopolimerizan fácilmente son susceptibles de experimentar reacciones de copolimerización rápida entre sí. La situación más típica ocurre cuando un monómero donador de electrones fuerte se mezcla con un monómero aceptor de electrones fuerte de lo que resulta un copolímero alternante regular después de la iniciación por radicales libres. El anhídrido maleico es un ejemplo utilizado ampliamente de monómero aceptor de electrones fuerte. El estireno y los éteres vinílicos son ejemplos típicos de monómero donador de electrones. Los sistemas, tales como anhídrido maleico - estireno, son conocidos por formar complejos de transferencia de carga, que tienden a colocar los monómeros en una secuencia alternante antes de la iniciación. La aplicación del iniciador de radicales libres "liga" los monómeros ordenados entre sí para formar un copolímero alternante (Cowie, *Alternating Copolymers*, Plenum, New York (1985)).

En las Patentes de los Estados Unidos Núms. 2.378.629 de Hanford y 4.151.336 de Sackmann *et al.* se describe que incluso cuando se copolimeriza un monómero moderadamente donador de electrones, tal como diisobutileno, con un monómero aceptor de electrones fuerte, tal como anhídrido maleico, se produce un copolímero alternante.

Cuando se copolimeriza un monómero moderadamente donador de electrones, tal como isobutileno, con un monómero moderadamente aceptor de electrones, tal como un éster acrílico, se produce una escasa incorporación de monómero donador de electrones. Por ejemplo, la copolimerización por radicales libres de isobutileno (IB) y monómeros acrílicos ha dado como resultado copolímeros que contienen a lo sumo 20-30% de IB y tienen bajos pesos moleculares debido a la transferencia de cadena degradativa de IB. Los ejemplos de tales copolimerizaciones de IB se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 2.411.599 de Sparks *et al.* y 2.531.196 de Brubaker *et al.*

La capacidad para elaborar copolímeros de monómeros acrílicos y monómeros de tipo IB es deseada en la técnica. Por ejemplo, muchas patentes expresan el potencial de la utilización de polímeros que contienen IB en composiciones de revestimiento. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.114.489 de Vicari *et al.* describe una composición de revestimiento que incluye un aglutinante de resina acrílica funcional; un co-reaccionante capaz de reaccionar con la funcionalidad del aglutinante acrílico; un desgasificador; y un agente de flujo y nivelador de poliéster hiperramificado. Se sugiere el IB como co-monómero potencial para su uso en el aglutinante acrílico como parte de una larga lista de monómeros. La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.552.487 de Clark *et al.* describe composiciones de revestimiento en polvo que incluyen un copolímero que tiene una funcionalidad reactiva y un agente de entrecruzamiento adecuado capaz de reaccionar con la funcionalidad reactiva del copolímero. El copolímero se elabora copolimerizando monómeros funcionales con otros monómeros, siendo el isobutileno uno entre los muchos co-monómeros potenciales enumerados. Aunque sólo se mencionan dos en la presente memoria, de las muchas patentes que expresan la posibilidad de utilizar co-monómeros de tipo isobutileno, ninguna muestra o describe realmente un ejemplo de trabajo de tal copolímero.

El hecho de que se encuentren pocos ejemplos de copolímeros que contienen monómeros de tipo isobutileno es debido a la naturaleza generalmente no reactiva del isobutileno con los monómeros acrílicos y metacrílicos. Las razones de la reactividad para los monómeros se pueden calcular utilizando los valores Q-e de Alfrey - Price (Robert Z. Greenley, *Polymer Handbook*, Fourth Edition, Brandrup, Immergut y Gulke, editors, Wiley & Sons, New York, NY, págs. 309-319 (1999)). Los cálculos se pueden llevar a cabo utilizando las fórmulas I y II:

$$r_1 = (Q_1/Q_2)\exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad (I)$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1)\exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad (II)$$

donde r_1 y r_2 son las razones de reactividad respectivas de los monómeros 1 y 2, y Q_1 y Q_2 y e_1 y e_2 son los valores de reactividad y polaridad respectivos de los monómeros respectivos (Odian, *Principals of Polymerization*, 3ª Ed., Wiley-Interscience, New York, NY, Capítulo 6, págs. 452-467 y 489-491 (1991)). La Tabla 1 muestra las razones de reactividad calculadas de monómeros seleccionados con isobutileno:

TABLA 1

Monómero	r_1 (isobutileno)	r_2
Acrilato de metilo	0,10	13,67
Metacrilato de glicidilo	0,08	34,17
Acido metacrílico	0,09	39,71

Como puede apreciar un experto en la técnica de la química de polímeros, cuando r_1 está próximo a cero y r_2 tiene un valor de 10 o más, el monómero 2 es reactivo con ambos monómeros y el monómero 1 no es reactivo con ningún monómero. En otras palabras, es extremadamente difícil preparar copolímeros que tengan cantidades significativas de ambos monómeros. No es sorprendente que se puedan encontrar pocos ejemplos de composiciones de revestimiento que incluyen copolímeros que contienen monómeros de tipo isobutileno, puesto que los monómeros no tienden a copolimerizarse.

Unos pocos ejemplos de copolímeros de éster acrílico o acrilonitrilo elaborados mediante copolimerización con monómeros tales como propileno, isobutileno, y estireno, se han completado en presencia de ácidos de Lewis, tales como haluros de alquilaluminio, para dar copolímeros alternantes 1:1. Los copolímeros alternantes se obtuvieron cuando la razón de concentración de los ácidos de Lewis a los ésteres acrílicos fue 0,9 y la concentración de IB fue mayor que la concentración de los ésteres acrílicos (Hirooka *et al.*, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 11, 1281 (1973)). Los haluros metálicos varían la reactividad de los monómeros formando complejos con ellos. El complejo de monómero donador de electrones - monómero aceptor de electrones - haluro metálico conduce a copolímeros alternantes (Mashita *et al.* Polymer, Vol. 36, No. 15, págs. 2973-2982, (1995)).

También se han obtenido copolímeros de IB y acrilato de metilo (MA) utilizando sesquicloruro de etilaluminio y peróxido de 2-metilpentanoilo como sistema iniciador. El copolímero resultante tenía una estructura alternante, con isotacticidad baja (Kuntz *et al.*, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 16, 1747 (1978)) o alta en presencia de EtAlCl_2 (10% en moles con respecto a MA). (Florjanczyk *et al.*, Makromol. Chem., 183, 1081 (1982)).

Otro método para elaborar copolímeros de IB con ésteres acrílicos implicaba haluros de alquilboro, que se encontró que eran mucho más activos que los haluros de alquilaluminio en la formación de copolímeros alternantes. El copolímero resultante era un elastómero de alta resistencia a la tracción y alta temperatura de descomposición térmica con buena resistencia a los aceites, especialmente a temperaturas elevadas (Mashita *et al.*, Polymer, 36, 2983 (1995)).

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.807.937 de Matyjaszewski *et al.* describe un método para elaborar copolímeros alternantes de isobutileno y acrilato de metilo utilizando un procedimiento de polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP). El método requiere el uso de un iniciador de ATRP adecuado, tal como bromuro de 1-feniletilo, y sales metálicas de transición adecuadas, tales como CuBr, con un ligando, tal como 2,2'-bipiridilo, para realizar las etapas de iniciación y propagación rédox del complejo del procedimiento de polimerización.

Los copolímeros que contienen cantidades relativamente altas ($\geq 30\%$ en moles) de IB y de ésteres acrílicos sólo se han conseguido mediante polimerización por radicales libres cuando se han empleado ácidos de Lewis o sistemas de iniciación de ATRP. El polímero que resulta de tales procedimientos requiere una limpieza costosa y que consume tiempo para eliminar los restos de sales metálicas de transición y ácidos de Lewis con el fin de elaborar el polímero comercialmente útil.

Las composiciones de revestimiento, los revestimientos líquidos y en polvo por ejemplo, se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo por ejemplo, los mercados del automóvil, los aparatos, e industriales. Los revestimientos se utilizan a menudo para proporcionar calidades decorativas y/o protección contra la corrosión para los sustratos sobre los que se aplican. Igualmente, se requiere que los revestimientos aplicados tengan al menos una superficie continua sin defectos. La industria del automóvil tiene requerimientos particularmente estrictos en cuanto a la suavidad de los revestimientos que se utilizan, como es el caso de las composiciones para la capa superior transparentes.

Las composiciones de revestimiento contienen típicamente un agente para el control del flujo (también conocido como modificador del flujo) para mejorar la apariencia del revestimiento curado. Los agentes para el control del flujo tienen propiedades tensioactivas y se piensa que mejoran la apariencia de un revestimiento curado alterando el flujo y el nivelado del revestimiento aplicado durante su ciclo de curado. Se conocen agentes para el control del flujo que contienen grupos funcionales, tales como grupos ácido carboxílico y/o grupos hidroxilo y, además de mejorar la apariencia, también pueden mejorar la adherencia del revestimiento al sustrato sobre el que se aplican, y/o mejorar la adherencia o la compatibilidad de un revestimiento aplicado con posterioridad.

Las composiciones de revestimiento se requieren típicamente para proporcionar propiedades óptimas, tales como la apariencia y la resistencia a la corrosión, a un grosor mínimo de la película. Por ejemplo, en las últimas capas transparentes para la industria del automóvil se requiere típicamente que tengan un grosor de la película curada no mayor de 50 micras (2 mils). Entre las ventajas asociadas con los revestimientos aplicados a un grosor mínimo de la película se incluyen, por ejemplo, la reducción de los costes de material, y la ganancia de peso del artículo revestido, que es particularmente deseable en la industria de las aeronaves. No obstante, a medida que desciende la estructura de película de una composición de revestimiento aplicada, disminuye típicamente la apariencia del revestimiento curado resultante, por ejemplo, como se evidencia por los menores valores de brillo medidos.

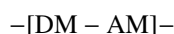
Además de la aplicación de revestimiento con estructuras de película inferiores, la investigación y el desarrollo en los últimos años ha estado dirigida a la reducción del impacto medioambiental de las composiciones de revestimiento, en particular, las emisiones asociadas al aire de las sustancias orgánicas volátiles durante su uso. Por consiguiente, se ha incrementado el interés en los revestimientos que tienen un menor contenido de sustancias orgánicas volátiles (VOC), por ejemplo revestimientos en polvo y revestimientos con alto contenido de sólidos. Las composiciones de revestimiento en polvo son composiciones particuladas de flujo libre que están esencialmente libres de disolventes. La apariencia de los revestimientos en polvo se degrada típicamente bastante precipitadamente con el descenso del grosor de la película, por ejemplo, a un grosor de la película de menos de 75 micras (3 mils), y, en concreto, a un grosor de la película de menos de 50 micras (2 mils). En ausencia de disolventes que puedan aumentar el flujo y nivelado de un revestimiento aplicado, un agente para el control del flujo es un componente crítico en la mayoría de las composiciones de revestimiento en polvo.

Las composiciones copoliméricas que contienen ácidos de Lewis y/o metales de transición entremezclados con el copolímero pueden tener varias desventajas cuando se utilizan comercialmente, como por ejemplo en revestimientos. Primero, algunos ácidos de Lewis y metales de transición son tóxicos y tienen efectos medioambientales adversos si lixivian del copolímero y pasan al medio ambiente. Segundo, en las aplicaciones de revestimiento los ácidos de Lewis y los metales de transición pueden conducir a una escasa estabilidad cuando se exponen a luz UV o simplemente hacen que el revestimiento se decolore. En otras aplicaciones los ácidos de Lewis y los metales de transición pueden reaccionar con otros ingredientes en una formulación dando como resultado propiedades no deseadas, tales como el acortamiento de la durabilidad antes de la venta para una formulación dada.

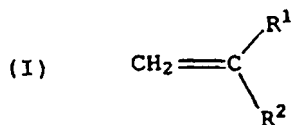
Por consiguiente, existe una necesidad clara y presente de copolímeros que contengan monómeros de tipo isobutileno que no se elaboren utilizando, y estén sustancialmente libres de, ácidos de Lewis y/o metales de transición.

Compendio de la invención

La presente invención está dirigida a una composición copolimérica que incluye un copolímero que comprende al menos el 30% en moles de restos que tienen las siguientes unidades estructurales alternantes:



donde DM representa un resto de un monómero donador y AM representa un resto de un monómero aceptor. El copolímero contiene al menos 15% en moles de un monómero donador (un monómero de tipo isobutileno) que tiene la siguiente estructura (I):



donde R¹ es alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, R² se selecciona del grupo que consiste en metilo, alquilo C₁ a C₂₀ lineal, cíclico o ramificado, alquenilo, arilo, alcarilo, y aralquilo. El copolímero contiene adicionalmente al menos 15% en moles de un monómero acrílico como monómero aceptor. El presente copolímero está sustancialmente libre de segmentos monoméricos maleato y segmentos monoméricos fumarato y la presente composición copolimérica está sustancialmente libre de ácidos de Lewis y metales de transición.

La presente invención está dirigida adicionalmente a una composición termoendurecible. La composición termoendurecible incluye un primer reaccionante que comprende grupos funcionales, un agente de entrecruzamiento que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del primer reaccionante en (a), y un agente de control del flujo copolimérico que incluye el copolímero de la presente invención.

La presente invención también está dirigida a un método para revestir un sustrato. El método incluye las etapas de aplicación de la composición termoendurecible de la presente invención al sustrato, la coalescencia de la composición termoendurecible para formar una película sustancialmente continua, y el curado de la composición termoendurecible. La presente invención está dirigida adicionalmente a un sustrato revestido utilizando el presente método.

Descripción detallada de la invención

A diferencia de los ejemplos de operación, o cuando se indique de otro modo, se debe entender que todos los números o expresiones referentes a las cantidades de ingredientes, las condiciones de reacción etc., utilizados en la memoria y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. En esta solicitud de patente se describen algunos intervalos numéricos. Puesto que estos intervalos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimos y máximos. A no ser que se indique expresamente de otro modo, los diferentes intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

Según se utiliza en la presente memoria, el término “composición copolimérica” se pretende que incluya un copolímero sintetizado así como restos de iniciadores, catalizadores, y otros elementos relacionados con la síntesis del copolímero, pero no incorporados covalentemente al mismo. Tales restos y otros elementos considerados como parte de la composición copolimérica típicamente se mezclan o incorporan de manera simultánea con el copolímero de manera que tienden a permanecer con el copolímero cuando éste es transferido entre recipientes o entre medios disolventes o de dispersión.

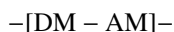
Según se utiliza en la presente memoria, el término “sustancialmente libre” se pretende que indique que está presente una sustancia como una impureza de importancia secundaria. En otras palabras, la sustancia no se añade intencionadamente a la composición indicada, sino que puede estar presente a niveles mínimos o intrascendentes puesto que queda como una impureza como parte de una componente de la composición deseada.

Los términos “monómero donador” y “monómero aceptor” se utilizan a lo largo de esta solicitud. Con respecto a la presente invención, el término “monómero donador” hace referencia monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado polimerizable que tiene una densidad de electrones relativamente alta en el doble enlace etilénico, y el término “monómero aceptor” hace referencia monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado polimerizable que tiene una densidad de electrones relativamente baja en el doble enlace etilénico. Este concepto ha sido cuantificado hasta cierto punto por el esquema Q-e de Alfrey-Price (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, Fourth Edition, Brandrup, Immergut and Gulke, editors, Wiley & Sons, New York, NY, págs. 309-319 (1999)). Todos los valores e referidos en la presente memoria son los que aparecen en Polymer Handbook a no ser que se indique lo contrario.

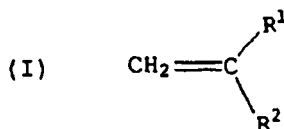
En el esquema Q-e, Q refleja la reactividad de un monómero y e representa la polaridad de un monómero, que indica la densidad de electrones de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable. Un valor positivo para e indica que el monómero tiene una densidad de electrones relativamente baja y es un monómero aceptor, como es el caso del anhídrido maleico, que tiene un valor de e de 3,69. Un valor bajo o negativo para e indica que un monómero tiene una densidad de electrones relativamente alta y es un monómero donador, como es el caso para el éter etilvinílico, que tiene un valor de e de -1,80.

Según se hace referencia en la presente memoria, se pretende que un “monómero aceptor fuerte” incluya aquellos monómeros con un valor de e superior a 2,0. Se pretende que el término “monómero aceptor suave” incluya aquellos monómeros con un valor de e superior a 0,5 hasta e incluyendo aquellos monómeros con un valor de e de 2,0. Por el contrario, se pretende que el término “monómero donador fuerte” incluya aquellos monómeros con un valor de e de menos de -1,5, y se pretende que el término “monómero donador suave” incluya aquellos monómeros con un valor de e de menos de 0,5 a aquellos con un valor de e de -1,5.

La presente invención está dirigida a una composición copolimérica donde al menos el 30% en moles, en muchos casos al menos el 40% en moles, típicamente al menos el 50% en moles, en algunos casos al menos el 60% en moles, y en otros casos al menos el 75% en moles de restos del copolímero están derivados de secuencias alternantes de pares de monómero donador - monómero aceptor, que tienen las unidades de restos de monómeros alternantes de estructura:



donde DM representa un resto de un monómero donador y AM representa un resto de un monómero aceptor. El copolímero puede ser un copolímero alternante en un 100% de DM y AM. Más concretamente, al menos el 15% en moles del copolímero que comprende un monómero donador que tiene la siguiente estructura (I):



donde R^1 es alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, R^2 es uno o más de metilo, alquilo C_1 a C_{20} lineal, cíclico o ramificado, alquenilo, arilo, alcarilo o aralquilo. Adicionalmente, al menos el 15% en moles del copolímero incluye un monómero acrílico como monómero aceptor.

ES 2 283 750 T3

Es de observar en el presente copolímero que el copolímero incorpora una porción sustancial de restos alternantes de un monómero donador suave como se ha descrito mediante la estructura I y un monómero aceptor suave, que es un monómero acrílico. Una lista no limitante de valores de e publicados para los monómeros que pueden ser incluidos como monómeros descritos por la estructura I y monómeros acrílicos de la presente invención se muestran en la

5 Tabla 2.

TABLA 2

10	Valores de e de Alfrey-Price para Monómeros Seleccionados	
	Monómero	valor de e
15	Monómeros de estructura 1	
20	Isobutileno	-1,20 ¹
	Diisobutileno	0,49 ²
25		
	Monómeros Acrílicos	
30		
	Acido acrílico	0,88 ¹
35	Acrilamida	0,54 ¹
	Acrilonitrilo	1,23 ¹
40	Acrilato de metilo	0,64 ¹
	Acrilato de etilo	0,55 ¹
45	Acrilato de butilo	0,85 ¹
	Acrilato de bencilo	1,13 ¹
50	acrilato de glicidilo	1,28 ¹
	¹ Polymer Handbook, Fourth Edition (1999)	
55	² Rzaev et al., Eur. Polym. J., Vol. 24, No. 7, págs. 981-985 (1998)	

La presente composición copolimérica está sustancialmente libre de restos monoméricos maleato y restos monoméricos fumarato, que tienen típicamente valores de e superiores a 2,0. Estos tipos de monómeros multifuncionales proporcionan demasiados grupos funcionales al copolímero. Esto puede crear problemas, por ejemplo, en revestimientos donde una composición termoendurecible puede tener una corta durabilidad antes de la venta debido a la naturaleza demasiado funcional del copolímero.

Adicionalmente, la presente composición copolimérica está sustancialmente libre de metales de transición y ácidos de Lewis, que, como se ha observado antes, han sido utilizados en la técnica anterior para elaborar copolímeros alternantes de monómeros donadores suaves y monómeros aceptores suaves. En la presente invención no se utilizan metales de transición o ácidos de Lewis auxiliares para preparar la presente composición copolimérica, por consi-

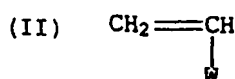
guiente, no se necesita eliminarlos tras la polimerización y las composiciones copoliméricas resultantes no padecerán las desventajas inherentes a las que contienen metales de transición o ácidos de Lewis.

Se puede utilizar cualquier monómero donador adecuado en la presente invención. Los monómeros donadores adecuados que se pueden utilizar incluyen monómeros donadores fuertes y monómeros donadores suaves. La presente invención es particularmente útil para preparar copolímeros alternantes donde se utiliza una molécula donadora suave. Los presentes copolímeros incluirán un monómero donador suave descrito mediante la estructura I, tal como isobutileno, diisobutileno, dipenteno, e isoprenol, y pueden incluir adicionalmente otros monómeros donadores suaves adecuados. El monómero donador de estructura I puede tener grupos funcionales. Por ejemplo, el grupo R^2 del monómero donador de estructura I puede incluir uno o más grupos funcionales, tales como hidroxí, epoxi, ácido carboxílico, éter, carbamato, y amida.

El monómero donador suave de estructura I está presente en la composición copolimérica a un nivel de al menos 15% en moles, en algunos casos al menos 25% en moles, típicamente al menos 30% en moles, y, en algunos casos, al menos 35% en moles. El monómero donador suave de estructura I está presente en la composición copolimérica a un nivel de hasta 50% en moles, en algunos casos hasta 47,5% en moles, típicamente hasta 45% en moles, y, en algunos casos, hasta 40% en moles. El nivel del monómero donador suave de estructura I utilizado está determinado por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los restos del monómero donador suave de estructura I pueden estar presentes en la composición copolimérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

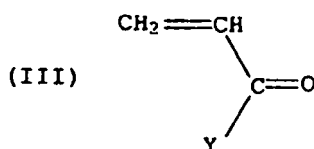
Los otros monómeros adecuados que se pueden utilizar en la presente invención incluyen etileno, buteno, estireno, estirenos sustituidos, metilestireno, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, vinilpiridinas, divinilbenceno, vinilnaftleno, y divinilnaftaleno. Los ésteres vinílicos incluyen ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, que incluyen, pero no están limitados a, acetato de vinilo, butirato de vinilo, 3,4-dimetoxibenzoato de vinilo, y benzoato de vinilo. El uso de otros monómeros donadores es opcional, cuando están presentes otros monómeros donadores, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición copolimérica, a menudo al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles, y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros donadores pueden estar presentes hasta 25% en moles, en algunos casos hasta 20% en moles, típicamente hasta 10% en moles, y, en algunos casos, hasta 5% en moles. El nivel de otros monómeros donadores utilizados está determinado por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los restos de los otros monómeros donadores pueden estar presentes en la composición copolimérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

La composición copolimérica incluye monómeros aceptores como parte de las unidades de monómero donador - monómero aceptor alternantes junto a la cadena copolimérica. Se puede utilizar cualquier monómero aceptor adecuado. Los monómeros aceptores adecuados incluyen monómeros aceptores fuertes y monómeros aceptores suaves. Una clase de monómeros aceptores adecuados son aquellos descritos por la estructura (II):



donde W se selecciona del grupo que consiste en -CN, -X, y -C(=O)-Y, donde Y se selecciona del grupo que consiste en -NR³₂, -O-R⁵-O-C(=O)-NR³₂, y -OR⁴, R³ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, y alquilol C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, alquilol, arilo, y aralquilo, fluoroalquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical siloxano, un radical polisiloxano, un radical alquilsiloxano, un radical trimetilsililsiloxano etoxilado, y un radical trimetilsililsiloxano propoxilado, R⁵ es un grupo conector alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, y X es un haluro.

Una clase de monómeros aceptores suaves que están incluidos en la presente composición copolimérica son los monómeros acrílicos aceptores. Los monómeros acrílicos aceptores incluyen aquellos descritos por la estructura (III):



donde Y se selecciona del grupo que consiste en -NR³₂, -O-R⁵-O-C(=O)-NR³₂, y -OR⁴, R³ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, y alquilol C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, alquilol, arilo

ES 2 283 750 T3

y aralquilo, fluoroalquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical siloxano, un radical polisiloxano, un radical alquilsiloxano, un radical trimetilsililsiloxano etoxilado, y un radical trimetilsililsiloxano propoxilado. Un tipo particularmente útil de monómeros acrílicos aceptores son los descritos por la estructura III donde Y incluye al menos un grupo funcional de epoxi, oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolina, acetoacetato, isocianato, o carbamato, y R^5 es un grupo conector alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado.

Los ejemplos de los monómeros aceptores adecuados que se pueden utilizar en la presente invención incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de glicidilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, acrilato de perfluorometiletilo, acrilato de perfluoroetiletilo, acrilato de perfluorobutiletilo, acrilato de trifluorometilbencilo, perfluoroalquiletilo, polidimetilsiloxano terminado con acriloxialquilo, acriloxialquiltris(trimetilsiloxisilano), poli(óxido de etileno) terminado con acriloxialquiltrimetilsiloxi, clorotrifluoroetileno, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-etilhexilo, y n-butoximetilacrilamida.

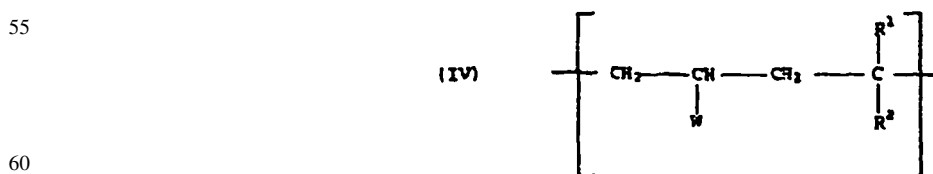
Los monómeros acrílicos aceptores de estructura III están presentes en la composición copolimérica a un nivel de al menos 15% en moles, en algunos casos al menos 25% en moles, típicamente al menos 30% en moles, y, en algunos casos, al menos 35% en moles. Los monómeros acrílicos aceptores de estructura III están presentes en la composición copolimérica a un nivel de hasta 50% en moles, en algunos casos hasta 47,5% en moles, típicamente hasta 45% en moles, y, en algunos casos, hasta 40% en moles. El nivel de monómeros acrílicos aceptores de estructura III utilizados se determina por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los restos de los monómeros acrílicos aceptores de estructura III pueden estar presentes en la composición copolimérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

Otros monómeros aceptores suaves adecuados que se pueden utilizar en la presente invención incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo, ácido crotónico, vinilalquilsulfonatos, y acroleína. Los haluros vinílicos incluyen cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. El uso de otros monómeros aceptor suaves es opcional, cuando otros monómeros aceptores suaves están presentes, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición copolimérica, a menudo al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles, y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes hasta 35% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 15% en moles, y, en algunos casos, hasta 10% en moles. El nivel utilizado de otros monómeros aceptores se determina por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los restos de los otros monómeros aceptores pueden estar presentes en la composición copolimérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

El presente copolímero tiene un peso molecular de al menos 250, en muchos casos al menos 500, típicamente al menos 1.000, y, en algunos casos, al menos 2.000. El presente copolímero puede tener un peso molecular de hasta 1.000.000, en muchos casos hasta 500.000, típicamente hasta 100.000, y, en algunos casos, hasta 50.000. Ciertas aplicaciones requerirán que el peso molecular del presente copolímero no supere 25.000, en algunos casos no supere 20.000, y, en algunos casos no supere 16.000. El peso molecular del copolímero se selecciona basándose en las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. El peso molecular del copolímero puede variar en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

El índice de polidispersidad (PDI) del presente copolímero no siempre es crítico. El índice de polidispersidad del copolímero es usualmente menor de 4, en muchos casos menor de 3,5, típicamente menor de 3,0, y, en algunos casos, menor de 2,5. Según se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, el "índice de polidispersidad" se determina a partir de la siguiente ecuación: (peso molecular medio ponderal (M_w)/peso molecular medio numérico (M_n)). Un polímero monodisperso tiene un PDI de 1,0. Adicionalmente, según se utiliza en la presente memoria, M_n y M_w se determinan a partir de cromatografía de penetración en gel utilizando patrones de poliestireno.

En una realización de la presente composición copolimérica, las secuencias alternantes de los pares de monómero donador - monómero aceptor son restos que tienen la estructura alternante IV:



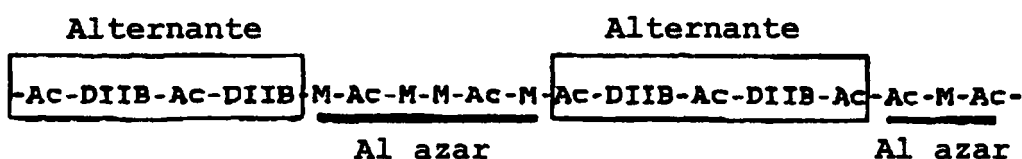
donde R^1 , R^2 , y w se definen como antes. Una realización particularmente preferida es una donde los restos monoméricos que contienen el grupo w están derivados de uno o más monómeros acrílicos y los restos monoméricos que contienen el grupos R^1 y R^2 están derivados de diisobutileno y/o isobutileno. Las composiciones copoliméricas de la presente invención pueden incluir también otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables.

ES 2 283 750 T3

La composición copolimérica de la presente invención puede tener todos los restos monoméricos incorporados en una arquitectura alternante. Un ejemplo de un segmento copolimérico que tiene una arquitectura 100% alternante de diisobutileno (DIIB) y monómero acrílico (Ac) se muestra mediante la estructura V:



No obstante, en la mayoría de los casos, el presente copolímero contendrá segmentos alternantes y segmentos al azar como se muestra mediante la estructura VI, un copolímero de DIIB, Ac y otros monómeros, M:



La estructura VI muestra una realización de la presente invención donde el copolímero puede incluir segmentos alternantes como se muestra en los recuadros y segmentos al azar como se muestra mediante los segmentos subrayados.

Los segmentos al azar del copolímero pueden contener restos monoméricos donadores o aceptores que no han sido incorporados a la composición copolimérica por medio de una arquitectura alternante. Los segmentos al azar de la composición copolimérica pueden incluir adicionalmente restos de otros monómeros etilénicamente insaturados. Como se ha enumerado en la presente memoria, se pretende que todas las referencias a segmentos poliméricos derivados de secuencias alternantes de pares de monómero donador - monómero aceptor incluyan segmentos de restos monoméricos tales como los mostrados en los recuadros en la estructura VI.

Los otros monómeros etilénicamente insaturados incluyen cualquier monómero adecuado no clasificado tradicionalmente por ser un monómero aceptor o un monómero donador.

En los otros monómeros etilénicamente insaturados, el resto M de estructura VI, está derivado de al menos un monómero polimerizable por radicales etilénicamente insaturado. Según se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, se pretende que “monómero polimerizable por radicales etilénicamente insaturado” incluya monómeros vinílicos, monómeros alifáticos, olefinas, y otros monómeros etilénicamente insaturados que son polimerizables por radicales y no son clasificados como monómeros donadores o monómeros aceptores.

Las clases de monómeros vinílicos de los cuales puede derivar M incluyen monómeros metacrílicos y monómeros alílicos. El resto M puede estar derivado de al menos un metacrilato de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos específicos de los metacrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo de los cuales puede derivar el resto M incluyen, pero no están limitados a, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, así como metacrilatos funcionales, tales como metacrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos con funcionalidad oxirano, y metacrilatos con funcionalidad ácido carboxílico.

El resto M se puede seleccionar también entre monómeros que tienen más de un grupo metacrilato, por ejemplo, anhídrido metacrílico y bis(metacrilato) de dietilenglicol.

Según se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, mediante “monómero o monómeros alifáticos” lo que se quiere significar son monómeros que contienen funcionalidad alifática sustituida y/o no sustituida, es decir, uno o más radicales representados por la siguiente fórmula general VII.



donde R¹⁰ es hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo C₁ a C₄. Muy comúnmente, R¹⁰ es hidrógeno o metilo y por consiguiente la fórmula general VII representa el radical (met)alilo no sustituido, que abarca ambos radicales alilo y metalilo. Los ejemplos de monómeros alílicos incluyen alcohol (met)alílico; éteres (met)alílicos, tales como éter metil(met)alílico; ésteres alílicos de ácidos carboxílicos, tales como acetato de (met)alilo, butirato de (met)alilo, 3,4-dimetoxibenzoato de (met)alilo, y benzoato de (met)alilo.

La presente composición copolimérica se prepara mediante un método que incluye las etapas de (a) proporcionar una composición monomérica donadora que comprende uno o más monómeros donadores de estructura (I), y (b) añadir

ES 2 283 750 T3

una composición monomérica etilénicamente insaturada que comprende uno o más monómeros aceptores. En una realización de la presente invención, la composición monomérica etilénicamente insaturada incluye los monómeros de estructura III. La composición monomérica etilénicamente insaturada se añade a la composición monomérica donadora en presencia de un iniciador de la polimerización por radicales libres en un recipiente de reacción adecuado. Las soluciones monoméricas y la composición copolimérica resultante están sustancialmente libres de monómeros de tipo maleato, monómeros de tipo fumarato, ácidos de Lewis, y metales de transición.

En una realización del presente método, el monómero de estructura I está presente en un exceso molar basándose en la cantidad de monómero aceptor acrílico. Se puede utilizar cualquier cantidad de monómero de estructura I en exceso en la presente invención con el fin de fomentar la formación de la arquitectura alternante deseada. La cantidad en exceso de monómero de estructura I puede ser al menos 10% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 50% en moles, y, en algunos casos, hasta 100% en moles basándose en la cantidad de monómero aceptor acrílico. Cuando el exceso molar de monómero de estructura I es demasiado alto, el procedimiento puede no ser económico a escala comercial.

En una realización adicional del presente método, el monómero aceptor acrílico está presente en una cantidad de al menos 15% en moles, en algunos casos 17,5% en moles, típicamente al menos 20% en moles y, en algunos casos, 25% en moles del total de la composición monomérica donadora y la composición monomérica etilénicamente insaturada combinadas. El monómero aceptor acrílico puede estar presente adicionalmente en una cantidad hasta 50% en moles, en algunos casos hasta 47,5% en moles, típicamente hasta 45% en moles, y, en algunos casos, hasta 40% en moles del total de la composición monomérica donadora y la composición monomérica etilénicamente insaturada combinadas. El nivel de monómeros acrílicos aceptores utilizado se determina por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los monómeros acrílicos aceptores pueden estar presentes en la composición monomérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

La composición monomérica etilénicamente insaturada del presente método puede incluir otros monómeros donadores como se ha descrito antes, así como otros monómeros designados por M y descritos antes. El uso de otros monómeros aceptores suaves es opcional en el presente método. Cuando están presentes otros monómero aceptor suaves, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición copolimérica, a menudo al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles, y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes hasta 35% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 15% en moles, y, en algunos casos, hasta 10% en moles. El nivel de otros monómeros aceptores utilizado en la presente memoria se determina por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los restos de los otros monómeros aceptores pueden estar presentes en la composición copolimérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

El uso de otros monómeros, M, es opcional en el presente método. Cuando están presentes otros monómeros, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición copolimérica, a menudo al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles, y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros pueden estar presentes hasta 35% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 15% en moles, y, en algunos casos, hasta 10% en moles. El nivel de otros monómeros utilizado en la presente memoria se determina por las propiedades que se van a incorporar a la composición copolimérica. Los restos de los otros monómeros, M, pueden estar presentes en la composición copolimérica en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

En una realización del presente método, se utiliza un exceso de monómero de estructura I y el monómero de estructura I que no ha reaccionado se elimina de la composición copolimérica resultante mediante evaporación. La eliminación del monómero que no ha reaccionado es facilitada típicamente por la aplicación de vacío al recipiente de reacción.

Se puede utilizar cualquier iniciador de radicales libres adecuado en la presente invención. Los ejemplos de los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen iniciadores de radicales libres térmicos, fotoiniciadores, e iniciadores rédox. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres térmicos adecuados incluyen compuestos peróxido, azocompuestos, y compuestos persulfato.

Los ejemplos de los iniciadores de compuestos peróxido adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, peróxidos de metiletilcetona, peróxidos de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de dicumilo, peróxidos de diacilo, peróxidos de decanoilo, peróxidos de lauroilo, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicetales, y sus mezclas.

Los ejemplos de los azocompuestos adecuados incluyen 4-4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), 1-1'-azobisciclohexanocarbonitrilo, 2-2'-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2-2'-azobis(2-metilpropionamida), 2-2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2-2'-azobis(propionitrilo), 2-2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2-2'-azobis(valeronitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), y 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo.

En una realización de la presente invención, la composición monomérica etilénicamente insaturada y el iniciador de la polimerización por radicales se añaden separadamente y simultáneamente y se mezclan con la composición

monomérica donadora. La composición monomérica etilénicamente insaturada y el iniciador de la polimerización por radicales libres puede ser añadida a la composición monomérica donadora a lo largo de un período de al menos 15 minutos, en algunos casos al menos 20 minutos, típicamente al menos 30 minutos, y, en algunos casos, al menos 1 hora. La composición monomérica etilénicamente insaturada y el iniciador de la polimerización por radicales libres se pueden añadir adicionalmente a la composición monomérica donadora a lo largo de un período de hasta 24 horas, en algunos casos hasta 18 horas, típicamente hasta 12 horas, y, en algunos casos, hasta 8 horas. El tiempo para añadir el monómero etilénicamente insaturado debe ser suficiente para mantener un exceso adecuado de monómero donador de estructura I sobre el monómero aceptor acrílico que no ha reaccionado para fomentar la formación de segmentos alternantes de monómero donador - monómero aceptor. El tiempo de adición no es tan largo como para hacer el procedimiento no factible económicamente a escala comercial. El tiempo de adición puede variar en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

Después de mezclar o durante la adición y el mezclado, tiene lugar la polimerización de los monómeros. El presente método de polimerización puede funcionar a cualquier temperatura adecuada. La temperatura adecuada para el presente método puede ser la ambiente, al menos 50°C, en muchos casos al menos 60°C, típicamente al menos 75°C, y, en algunos casos, al menos 100°C. La temperatura adecuada para el presente método se puede describir adicionalmente por ser de hasta 300°C, en muchos casos hasta 275°C, típicamente hasta 250°C, y, en algunos casos, hasta 225°C. La temperatura es típicamente suficientemente alta para fomentar una buena reactividad de los monómeros y los iniciadores empleados. No obstante, la volatilidad de los monómeros y las presiones parciales correspondientes crean un límite superior práctico sobre la temperatura determinado por el valor de presión del recipiente de reacción. La temperatura de polimerización puede variar en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

El presente método de polimerización puede funcionar a cualquier presión adecuada. Una presión adecuada para el presente método puede ser la ambiente, al menos 6,9 KPa (1 psi), en muchos casos al menos 34,5 KPa (5 psi), típicamente al menos 103 KPa (15 psi), y, en algunos casos, al menos 138 KPa (20 psi). Las presiones adecuadas para el presente método se pueden describir adicionalmente por ser de hasta 1,38 MPa (200 psi), en muchos casos hasta 1,21 MPa (175 psi), típicamente hasta 1,03 MPa (150 psi), y, en algunos casos, hasta 862 KPa (125 psi). La presión es típicamente suficientemente alta para mantener los monómeros y los iniciadores en una fase líquida. Las presiones empleadas tienen un límite superior práctico basándose en el valor de presión del recipiente de reacción empleado. La presión durante la temperatura de polimerización puede variar en cualquier intervalo de valores incluyendo los fijados antes.

El copolímero que resulta del presente método puede ser utilizado como sustancia de partida para la preparación de otros polímeros utilizando transformaciones de grupos funcionales mediante métodos conocidos en la técnica. Los grupos funcionales que se pueden introducir mediante estos métodos son epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, acetoacetato, isocianato, carbamato, amina, sal de amina, amonio cuaternario, tioéter, sulfuro, sulfonio y fosfato.

Por ejemplo, un copolímero del presente método que comprende acrilato de metilo contendrá grupos carbometoxi. Los grupos carbometoxi se pueden hidrolizar a grupos carboxilo o transesterificar con un alcohol para formar el éster correspondiente del alcohol. Utilizando amoníaco, el copolímero de acrilato de metilo anteriormente mencionado se puede convertir en una amida, o, utilizando una amina primaria o secundaria, se puede convertir en la amida sustituida en N correspondiente. De un modo similar, utilizando una diamina tal como etilendiamina, se puede convertir el copolímero del presente método anteriormente mencionado en una N-aminoetilamida, o, con etanolamina, en una N-hidroxietilamida. La funcionalidad N-aminoetilamida se puede convertir adicionalmente en una oxazolona mediante deshidratación. La N-aminoetilamida se puede hacer reaccionar adicionalmente con un carbonato tal como carbonato de propileno para producir el correspondiente copolímero con funcionalidad uretano. Estas transformaciones se pueden llevar a cabo para convertir todos los grupos carbometoxi o se pueden llevar a cabo en parte, dejando algunos de los grupos carbometoxi intactos.

Los grupos epoxi se pueden introducir en el copolímero del presente método directamente utilizando acrilato de glicidilo en la preparación del copolímero o indirectamente mediante transformación de grupos funcionales. Un ejemplo de un método indirecto es oxidar la insaturación residual en el copolímero a grupos epoxi utilizando un perácido tal como ácido peroxiacético. Alternativamente se puede preparar un copolímero con funcionalidad carboxilo mediante hidrólisis como se ha descrito antes, tratar el copolímero con funcionalidad carboxilo con epíclorhidrina, después un álcali para producir el copolímero con funcionalidad epoxi. Estas transformaciones se pueden llevar a cabo también exhaustivamente o en parte. El copolímero resultante con funcionalidad epoxi se puede hacer reaccionar adicionalmente con los reactivos que contienen hidrógeno activo apropiados para formar alcoholes, aminas o sulfuros.

Los grupos hidroxilo se pueden introducir directamente utilizando un monómero con funcionalidad hidroxilo tal como acrilato de hidroxietilo en el copolímero del presente método, o mediante transformación de grupos funcionales. Tratando el copolímero con funcionalidad carboxilo descrito antes con un compuesto epoxídico se puede producir un polímero con funcionalidad hidroxilo. Los compuestos epoxídicos adecuados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y neodecanoato de glicidilo.

Los copolímeros con funcionalidad hidroxilo antes descritos se pueden hacer reaccionar adicionalmente para formar otros copolímeros. Por ejemplo, un copolímero que contiene grupos hidroxietilo se puede tratar con un agente

ES 2 283 750 T3

carbamilante, tal como carbamato de metilo, para producir el correspondiente copolímero con funcionalidad carbamato. Con diceteno o acetoacetato de t-butilo los grupos hidroxilo se pueden convertir también en ésteres acetoacetato.

5 También se pueden producir copolímeros con funcionalidad isocianato. Los copolímeros del presente método, que contienen 2 o más grupos hidroxilo, se pueden tratar con un diisocianato tal como diisocianato de isoforona para producir polímeros con funcionalidad isocianato. Los copolímeros con funcionalidad amina primaria, descritos antes, se pueden tratar con fosgeno para producir la funcionalidad isocianato.

10 Se puede incorporar una funcionalidad iónica al copolímero del presente método mediante cualquier método conocido en la técnica. Los grupos carboxilato se pueden introducir mediante hidrólisis de los grupos éster del copolímero seguido de reacción con una base. Las sales de amina se pueden introducir preparando el presente copolímero con un acrilato con funcionalidad amina, tal como acrilato de dimetilaminoetilo, seguido de la protonación de los grupos amino con un ácido. Las sales de amina también se pueden introducir haciendo reaccionar un copolímero con funcionalidad glicídilo con amoníaco o una amina que contiene hidrógeno activo seguido de protonación con ácido. Los grupos
15 con funcionalidad amina cuaternaria o los grupos sulfonilo ternarios se pueden introducir en el copolímero tratando un copolímero con funcionalidad epoxi del presente método con una amina terciaria o un sulfuro, respectivamente, en presencia de un ácido prótico.

20 La presente invención está dirigida adicionalmente a una composición de revestimiento termoendurecible. La composición de revestimiento termoendurecible de la presente invención puede estar en forma de composiciones de revestimiento líquidas, cuyos ejemplos incluyen composiciones de revestimiento acuosas y con una base de disolvente y composiciones de revestimiento por depósito electrolítico. La presente composición de revestimiento termoendurecible puede estar también en forma de un sólido que reacciona simultáneamente en forma particulada, tal como a una
25 composición de revestimiento en polvo. Con independencia de la forma, la presente composición de revestimiento termoendurecible puede ser pigmentada o transparente, y se puede utilizar sola o combinada en forma de capas de imprimación, capas base, o capas superiores.

La presente composición termoendurecible incluye (a) un primer reaccionante que comprende grupos funcionales, (b) un agente de entrecruzamiento que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos
30 funcionales del primer reaccionante en (a), y (c) un agente de control del flujo copolimérico, que es la composición copolimérica de la presente invención.

En una realización de la presente invención, la composición de revestimiento es un sólido que reacciona simultáneamente, mezcla particulada de (a), (b), y (c). En esta realización, las presentes composiciones de revestimiento
35 en polvo curables comprenderán típicamente (a) un primer reaccionante que tienen grupos funcionales, por ejemplo un reaccionante polimérico con funcionalidad epóxido, (b) un segundo reaccionante que es un agente de entrecruzamiento que tienen grupos funcionales que reaccionan simultáneamente, y pueden formar enlaces covalentes, con los grupos funcionales del primer reaccionante, y (c) la composición copolimérica de la presente invención como un aditivo para el control del flujo del copolímero. El primer y segundo reaccionantes de la composición de revestimiento
40 en polvo curable pueden comprender cada uno independientemente una o más especies funcionales, y están presentes cada uno en cantidades suficientes para proporcionar revestimientos curados que tienen una combinación deseable de propiedades físicas, tales como suavidad, claridad, resistencia a los disolventes y dureza.

45 Sin desear estar limitados a cualquier conjunto de grupos funcionales, existen varios ejemplos de grupos funcionales que reaccionan simultáneamente que se pueden utilizar en la presente invención. Los grupos funcionales del primer reaccionante pueden ser epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolina, acetoacetato, isocianato, metilol, éter de metilol, o carbamato.

50 El segundo reaccionante o reaccionante de entrecruzamiento tiene un grupo funcional diferente de los contenidos en el primer reaccionante y reacciona simultáneamente con los grupos funcionales del primer reaccionante y puede ser epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato protegido terminalmente, amina, metilol, éter de metilol, y beta-hidroxiálquilamida.

55 Un ejemplo de las composiciones de revestimiento curables en las que se pueden incluir las composiciones de la presente invención puede incluir un polímero con funcionalidad epóxido como primer reaccionante y un agente de entrecruzamiento reactivo con epóxido, tal como un agente de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico, como segundo reaccionante. Los ejemplos de este tipo de revestimiento se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.407.707, 5.663.240, y 5.710.214. Otro ejemplo más es una composición de revestimiento que
60 comprende un polímero con funcionalidad carbamato como primer reaccionante (a) y un agente de entrecruzamiento aminoplástico como segundo reaccionante, tales como los descritos en las Patentes de los Estados Unidos Números 5.976.701, 5.989.642, y 6.111.001.

Otro ejemplo es una composición de revestimiento que comprende un polímero con funcionalidad ácido carboxílico como primer reaccionante y un agente de entrecruzamiento con funcionalidad beta-hidroxiálquilamida como
65 segundo reaccionante, tales como los descritos en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 4.889.890, 4.937.288, 5.098.955, 5.202.382, y 5.214.101.

ES 2 283 750 T3

Un ejemplo adicional es una composición de revestimiento que comprende un polímero con funcionalidad hidroxilo como primer reaccionante y un agente de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente como segundo reaccionante, tales como los descritos en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 4.997.900, 5.439.896, 5.508.337, 5.510.444, 5.554.692, y 5.777.061.

Los polímeros que comprenden la mayoría de las resinas aglutinantes en las composiciones de revestimiento en polvo curables son sólidos a la temperatura ambiente, teniendo típicamente valores en el punto medio de transición vítrea derivados mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de 30°C a 80°C, preferiblemente de 35°C a 50°C. Estos polímeros también tienen típicamente pesos moleculares medios numéricos (Mn) de 500 a 15.000.

Las clases de polímeros con funcionalidad epóxido de los cuales se puede seleccionar el primer reaccionante de las composiciones de revestimiento curables de la presente invención incluyen polímeros vinílicos con funcionalidad epóxido, de los cuales se incluyen polímeros acrílicos con funcionalidad epóxido, polímeros metacrílicos con funcionalidad epóxido, poliésteres con funcionalidad epóxido, polímeros con funcionalidad epóxido, y sus combinaciones.

Los polímeros vinílicos con funcionalidad epóxido se pueden preparar mediante los métodos de polimerización por radicales libres que son conocidos por los expertos normales en la técnica. Tales métodos de polimerización por radicales libres conocidos hacen uso típicamente de iniciadores adecuados, que incluyen peróxidos orgánicos y compuestos de tipo azo y agentes de transferencia de cadenas, tales como dímero de alfa-metilestireno y dodecilmercaptano terciario.

Los polímeros vinílicos con funcionalidad epóxido se preparan típicamente polimerizando uno o más monómeros con funcionalidad epóxido etilénicamente insaturados, tales como acrilato de metilo, (met)acrilato de metilo, acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isobornilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de butilo y estireno. Los ejemplos de monómeros con funcionalidad epóxido etilénicamente insaturados que se pueden utilizar en la preparación de polímeros vinílicos con funcionalidad epóxido incluyen acrilato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo, acrilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo, (met)acrilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo, acrilato de 2-(3,4-epoxi-ciclohexil)etilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxi-ciclohexil)etilo, y éter alilglicídico. Los ejemplos de los monómeros etilénicamente insaturados que están libres de funcionalidad epóxido incluyen los descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.407.707 en la columna 2, líneas 17-56.

En una realización preferida de la presente invención, el polímero vinílico con funcionalidad epóxido se prepara a partir de una mayoría de monómeros de acrilato y (met)acrilato y es referido en la presente memoria como un "polímero (met)acrílico con funcionalidad epóxido". El polímero vinílico con funcionalidad epóxido típicamente tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 5.000, preferiblemente de 800 a 2.500.

Los poliésteres con funcionalidad epóxido se pueden preparar a partir de un monómero con funcionalidad hidroxilo, tal como un diol, y un monómero con funcionalidad epóxido, y/o un monómero que tiene funcionalidad tanto hidroxilo como epóxido. Los poliésteres con funcionalidad epóxido adecuados incluyen los basados en 4,4'-isopropilidenodifenol (Bisfenol A), un ejemplo específico del cual es EPON® RESINA 2002 asequible comercialmente de Shell Chemicals.

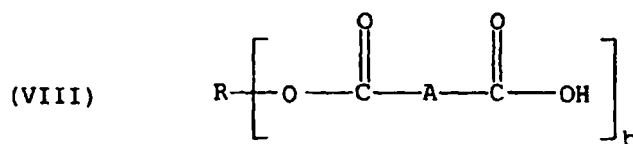
Los poliésteres con funcionalidad epóxido se pueden preparar mediante métodos reconocidos en la técnica, que típicamente incluyen preparar primero un poliéster con funcionalidad hidroxilo que se hace reaccionar después con epiclorhidrina. Los poliésteres que tienen funcionalidad hidroxilo se puede preparar mediante métodos reconocidos en la técnica, que incluyen hacer reaccionar ácidos carboxílicos (y/o sus ésteres) que tienen funcionalidades ácido (o éster) de al menos 2, y polioles que tienen funcionalidades hidroxilo de al menos 2. Como es conocido por los expertos normales en la técnica, la razón en equivalentes molares de grupos ácido carboxílico a grupos hidroxilo de los reaccionantes se selecciona de manera que el poliéster resultante tenga funcionalidad hidroxilo y el peso molecular deseado.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos multifuncionales útiles para preparar poliésteres con funcionalidad hidroxilo son conocidos por los artesanos expertos e incluyen, por ejemplo, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido isoftálico, y ácido tereftálico. Los ejemplos de polioles útiles para preparar poliésteres con funcionalidad hidroxilo son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, y 1,4-dimetilolciclohexano.

Los agentes de entrecruzamiento reactivos con epóxido que son utilizados en las composiciones de revestimiento termoendurecibles que comprenden polímeros con funcionalidad epóxido pueden tener grupos funcionales seleccionados entre hidroxilo, tiol, aminas primarias, aminas secundarias, carboxilo y sus mezclas. Los agentes de entrecruzamiento reactivos con epóxido útiles que tienen funcionalidad amina incluyen, por ejemplo, dicianidiamida y dicianidiamidas sustituidas. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento reactivo con epóxido tiene grupos ácido carboxílico. En una realización de la presente invención, el agente de entrecruzamiento reactivo con epóxido tiene funcionalidad ácido carboxílico y es sustancialmente cristalino. Mediante "cristalino" se quiere significar que el co-reaccionante contiene al menos algunos dominios cristalinos e igualmente puede contener algunos dominios amorfos. Mientras no sea necesario, se prefiere que los agentes de entrecruzamiento reactivos con epóxido tengan una viscosidad en estado reblandecido menor que la del polímero con funcionalidad epoxi (a la misma temperatura). Según se utiliza en la presente memoria, mediante "agente de entrecruzamiento reactivo con epóxido" se quiere significar que el agente de entrecruzamiento reactivo con epóxido tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad epóxido.

ES 2 283 750 T3

Otros agentes de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico adecuados incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula general VIII:



donde R es un resto de poliol, A es un grupo conector divalente que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, y b es un entero de 2 a 10. Los ejemplos de los que puede derivar R de fórmula general VIII incluyen etilenglicol, di(etilenglicol), trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol, y sus mezclas. Los grupos conectores divalentes de los que se puede seleccionar A incluyen metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, ciclohexileno, tales como 1,2-ciclohexileno, ciclohexileno sustituido, tales como 4-metil-1,2-ciclohexileno, fenileno, tales como 1,2-fenileno; y 4-ácido carboxílico-1,2-fenileno. El grupo conector divalente A es preferiblemente alifático.

El agente de entrecruzamiento representado por la fórmula general VIII se prepara típicamente a partir de un poliol y un anhídrido dibásico o cíclico. Por ejemplo, se hacen reaccionar entre sí trimetilolpropano y anhídrido hexahidro-4-metilftálico a una razón molar de 1:3 respectivamente para formar un agente de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico. Este agente de entrecruzamiento concreto se puede describir con referencia a la fórmula general VIII como sigue, R es el resto trimetilolpropano, A es el grupo conector divalente 4-metil-1,2-ciclohexileno, y b es 3. Se pretende que los agentes de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico descritos en la presente memoria con referencia a la fórmula general VIII incluyan también sustancias de partida y/o co-productos cualesquiera que no hayan reaccionado, por ejemplo especies oligoméricas, resultantes de su preparación y contenidas allí.

Las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad epóxido y agentes de entrecruzamiento reactivos con epóxido usualmente incluyen también uno o más catalizadores de curado para catalizar la reacción entre los grupos reactivos funcionales y los grupos epóxido del polímero. Los ejemplos de los catalizadores de curado para su uso con agentes de entrecruzamiento con funcionalidad ácido incluyen aminas terciarias, tales como metil dicocoamina, y compuestos de estaño, tales como hidróxido de trifenilestaño. El catalizador de curado está presente típicamente en la composición de revestimiento curable en una cantidad de menos de 5 por ciento en peso, preferiblemente de 0,25 a 2,0 por ciento en peso, basándose en peso total de sólidos de resina de la composición.

Las composiciones de revestimiento curables que incluyen polímeros con funcionalidad epóxido y agentes de entrecruzamiento reactivos con epóxido típicamente tienen presentes polímeros con funcionalidad epóxido en una cantidad de 60 a 95 por ciento en peso basándose en peso total de sólidos de resina de la composición, típicamente de 70 a 85 por ciento en peso, basándose en peso total de sólidos de resina composición. El agente de entrecruzamiento reactivo con epóxido está presente típicamente en la composición de revestimiento curable en una cantidad correspondiente al equilibrio de estos intervalos referidos, 5 a 40, típicamente 15 a 30 por ciento en peso. La razón equivalente de equivalentes epóxido en el polímero con funcionalidad epóxido a equivalentes de grupos funcionales reactivos es típicamente de 0,5:1 a 2:1, en muchos casos de 0,8:1 a 1,5:1. Las composiciones de revestimiento curables que incluyen agentes de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico son curadas típicamente a una temperatura de 121°C a 177°C a lo largo de un período de 10 a 60 minutos.

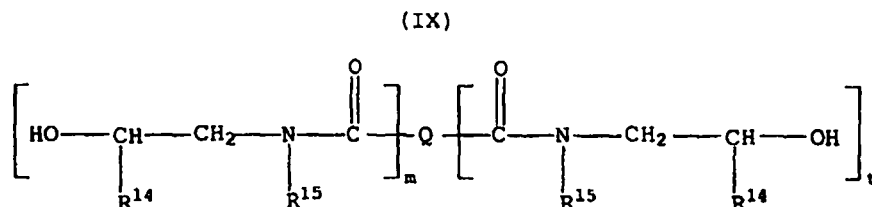
Las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad ácido carboxílico como primer reaccionante (a) y un agente de entrecruzamiento con funcionalidad beta-hidroxiálquilamida como segundo reaccionante (b) también son útiles en la presente invención. Las clases polímeros con funcionalidad ácido carboxílico útiles incluyen polímeros vinílicos con funcionalidad ácido carboxílico, poliésteres con funcionalidad ácido carboxílico, poliuretanos con funcionalidad ácido carboxílico, y sus mezclas.

Los polímeros vinílicos con funcionalidad ácido carboxílico se pueden preparar mediante métodos de polimerización por radicales libres que son conocidos por los expertos normales en la técnica, por ejemplo, los métodos de polimerización por radicales libres descritos previamente en la presente memoria. El polímero vinílico con funcionalidad ácido carboxílico se prepara típicamente polimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad ácido carboxílico, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, con uno o más monómeros etilénicamente insaturados que están libres de funcionalidad ácido carboxílico, tales como acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, y estireno. Alternativamente, el polímero vinílico con funcionalidad ácido carboxílico puede ser uno que se hace reaccionar con un anhídrido cíclico, tal como anhídrido succínico, tras la polimerización. Los polímeros vinílicos carboxílicos, tales como los polímeros acrílicos y metacrílicos, útiles en la presente invención se describen con más detalle en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.937.288, columna 4, línea 18 a la columna 6, línea 12.

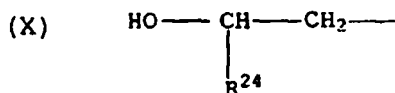
Los poliuretanos con funcionalidad ácido carboxílico se pueden preparar haciendo reaccionar polioles y poliisocianatos para formar un poliuretano poliol, que se hace reaccionar después con ácido policarboxílico o anhídrido cíclico para introducir ácido carboxílico en el producto de reacción. El poliuretano con funcionalidad carboxílica que puede

ser utilizado en las composiciones de revestimiento curables, que incluyen agentes de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida se describen con más detalle en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.937.288 en la columna 6, líneas 13-39.

Uno o más agentes de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida pueden estar presentes en las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad ácido carboxílico como primer reaccionante. El agente de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida puede estar representado por la siguiente fórmula general IX:



donde R^{14} es H o alquilo C_1 a C_5 , R^{15} es H o alquilo C_1 a C_5 o una estructura definida mediante la estructura X:



para la que R^{14} se describe como antes, Q es un enlace químico o un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de radicales hidrocarbonados saturados, insaturados o aromáticos incluyendo radicales hidrocarbonados sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, m es igual a 1 o 2, t es igual a 0 a 2, y $m+t$ es al menos 2. Preferiblemente, Q es un radical alquileo $-(\text{CH}_2)_x-$ donde x es igual a 2 a 12, preferiblemente 4 a 10; m es igual a 1 a 2, t es igual a 0 a 2, y $m+t$ es al menos 2, preferiblemente superior a 2 hasta e incluyendo 4. El agente de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida representado por la fórmula general IX se puede preparar mediante métodos reconocidos en la técnica, como los descritos, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.937.288 en la columna 7, líneas 6-16.

Las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad ácido carboxílico y agentes de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida tienen presentes típicamente polímeros con funcionalidad ácido carboxílico en una cantidad de 60 a 95 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos de resina de la composición, preferiblemente de 80 a 90 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos de resina de la composición. El agente de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida está presente típicamente en la composición de revestimiento curable en una cantidad correspondiente al equilibrio de los intervalos referidos, 5 a 40, preferiblemente 10 a 20 por ciento en peso.

Para alcanzar un nivel de curado adecuado, la razón equivalente de equivalentes hidroxilo en el agente de entrecruzamiento de beta-hidroxi alquilamida a equivalentes ácido carboxílico en el polímero con funcionalidad ácido carboxílico es preferiblemente de 0,6:1 a 1,6:1, preferiblemente de 0,8:1 a 1,3:1. Las razones fuera del intervalo de 0,6:1 a 1,6:1 son generalmente no deseables debido a la escasa respuesta de curado resultante asociada con ellas. Las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad ácido carboxílico y agentes de entrecruzamiento con funcionalidad beta-hidroxi alquilamida se curan típicamente a una temperatura de 149°C a 204°C a lo largo de un período de 10 a 60 minutos.

También son útiles en la presente invención las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad hidroxilo y agentes de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente. Los polímeros con funcionalidad hidroxilo que se pueden utilizar en tales composiciones incluyen polímeros vinílicos con funcionalidad hidroxilo, poliésteres con funcionalidad hidroxilo, poliuretanos con funcionalidad hidroxilo, poliéteres con funcionalidad hidroxilo y sus mezclas.

Los polímeros vinílicos que tienen funcionalidad hidroxilo se pueden preparar mediante métodos de polimerización por radicales libres que son conocidos por los expertos normales en la técnica, por ejemplo, como se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.508.337, columna 3, línea 15 a la columna 5, línea 23. En una realización de la presente invención, el polímero vinílico con funcionalidad hidroxilo se prepara a partir de una mayoría de monómeros acrílicos y/o (met)acrílicos y es referido en la presente memoria como "polímero (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo".

ES 2 283 750 T3

Los poliésteres con funcionalidad hidroxí útiles en las composiciones de revestimiento curables que comprenden un agente de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente se pueden preparar mediante métodos reconocidos en la técnica. Típicamente, se hacen reaccionar dioles y ácidos dicarboxílicos o diésteres de ácidos dicarboxílicos en una proporción de manera que los equivalentes molares de grupos hidroxí sea superior a la de los grupos ácido carboxílico (o ésteres de grupos ácido carboxílico) con la eliminación simultánea de agua o alcoholes del medio de reacción. Los poliésteres con funcionalidad hidroxí útiles en la presente invención se describen con más detalle en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.508.337 en la columna 5, línea 24 a la columna 6, línea 30.

Los uretanos con funcionalidad hidroxí se pueden preparar mediante métodos reconocidos en la técnica, por ejemplo, como se ha descrito previamente en la presente memoria. Los uretanos con funcionalidad hidroxí útiles en la presente invención se describen con más detalle en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.510.444 en la columna 5, línea 33 a la columna 7, línea 61.

Mediante “agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente” se significa un agente de entrecruzamiento que tiene dos o más grupos isocianato protegidos terminalmente que se pueden desproteger terminalmente (o desbloquear) en condiciones de curado, por ejemplo, a una temperatura elevada, para formar grupos isocianato libres y grupos de protección terminal libres. Los grupos isocianato libres formados desprotegiendo terminalmente el agente de entrecruzamiento son preferiblemente capaces de reaccionar y de formar sustancialmente enlaces covalentes permanentes con los grupos hidroxí del polímero con funcionalidad hidroxí.

Es deseable que el grupo de protección terminal del agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente no afecte adversamente a la composición de revestimiento curable tras la desprotección terminal del isocianato, por ejemplo cuando se vuelve un grupo de protección terminal libre. Por ejemplo, es deseable que el grupo de protección terminal libre no quede atrapado en la película curada en forma de burbujas de gas ni plastifique excesivamente la película curada. Los grupos de protección terminal útiles en la presente invención tienen preferiblemente las características de ser no fugitivos o capaces de escapar sustancialmente del revestimiento en formación antes de su vitrificación.

Las clases de los grupos de protección terminal del agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente se pueden seleccionar entre los compuestos con funcionalidad hidroxí, tales como butiléter de etilenglicol, fenol, y benzoato de p-hidroximetilo, 1H-azoles, tales como 1H-1,2,4-triazol y 1H-2,5-dimetilpirazol, lactamas, tales como e-caprolactama y 2-pirolidona, cetoximas, tales como oxima de 2-propano y oxima de 2-butanona, y los descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.508.337 en la columna 7, líneas 11-22. Otros grupos de protección terminal incluyen morfolina, 3-aminopropil morfolina, y n-hidroxifitalimida.

El isocianato o mezcla de isocianatos del agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente tiene dos o más grupos isocianato y es preferiblemente sólido a temperatura ambiente. Los ejemplos de los isocianatos adecuados que se pueden utilizar para preparar el agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente incluyen diisocianatos monoméricos, tales como diisocianato de α,α' -xileno, diisocianato de $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), y dímeros y trímeros de diisocianatos monoméricos que contienen conexiones isocianurato, uretidino, biuret o alofanato, tales como el trímero de IPDI. Los isocianatos que son útiles en la presente invención se describen con más detalle en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.777.061 en la columna 3, línea 4 a columna 4, línea 40. Un isocianato particularmente preferido es un trímero de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano.

El agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente se puede seleccionar también entre los aductos con funcionalidad isocianato protegidos terminalmente oligoméricos. Según se utiliza en la presente memoria, mediante “aducto con funcionalidad poliisocianato protegido terminalmente oligomérico” se significa una sustancia que está sustancialmente libre de prolongación de la cadena polimérica. Los aductos con funcionalidad poliisocianato protegido terminalmente oligoméricos se pueden preparar mediante métodos reconocidos en la técnica a partir, por ejemplo, de un compuesto que contiene tres o más grupos hidrógeno activos, tales como trimetilolpropano (TMP), y un monómero de isocianato, tal como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI) a una razón molar de 1:3 respectivamente. En el caso del TMP y el IPDI, empleando mecanismos de síntesis de privación de alimentación y/o solución diluida reconocidos en la técnica, se puede preparar un aducto oligomérico que tiene una funcionalidad isocianato media de 3 (“TMP-3IPDI”). Los tres grupos isocianato libres por aducto TMP-3IPDI se protegen después terminalmente con un grupo de protección terminal, tal como oxima de 2-propano o e-caprolactama.

Para catalizar la reacción entre los grupos isocianato del agente de entrecruzamiento de poliisocianato protegido terminalmente y los grupos hidroxí del polímero con funcionalidad hidroxí, están presentes típicamente uno o más catalizadores en la composición de revestimiento en cantidades de, por ejemplo, 0,1 a 5 por ciento en peso, basándose en los sólidos de resina totales de la composición. Las clases de catalizadores útiles incluyen, compuestos metálicos, en particular, compuestos orgánicos de estaño, tales como octanoato de estaño (II) y dilaurato de dibutilestaño (IV), y aminas terciarias, tales como diazabiciclo[2.2.2]octano. Los ejemplos de los compuestos de estaño orgánicos y las aminas terciarias se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.508.337 en la columna 7, líneas 28-49.

Las composiciones de revestimiento curables de la presente invención incluyen aquellas en las que el primer reaccionante se selecciona entre poliésteres con funcionalidad ácido y el segundo reaccionante es un isocianurato de glicidilo y/o un bisfenol A epóxido.

ES 2 283 750 T3

Las composiciones de revestimiento curables que comprenden polímeros con funcionalidad hidroxí y agentes de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente, tienen presentes típicamente polímeros con funcionalidad hidroxí en una cantidad de 55 a 95 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos de resina de la composición, preferiblemente de 75 a 90 por ciento en peso basándose en el peso total de sólidos de resina de la composición. El agente de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente está presente típicamente en la composición en una cantidad correspondiente al equilibrio de estos intervalos recitados, 5 a 45, preferiblemente 10 a 25 por ciento en peso.

La razón equivalente de equivalentes isocianato en el agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente a equivalentes hidroxí en el agente de entrecruzamiento de isocianato protegido terminalmente a equivalentes hidroxí en el polímero con funcionalidad hidroxí es típicamente en el intervalo de 1:3 a 3:1, preferiblemente 1:2 a 2:1. Si bien se pueden emplear razones equivalentes fuera de este intervalo, que son generalmente menos deseables debido a las deficiencias de funcionamiento en las películas curadas obtenidas de allí. Las composiciones de revestimiento que comprenden polímeros con funcionalidad hidroxí y agentes de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente se curan típicamente a una temperatura de 120°C a 190°C a lo largo de un período de 10 a 60 minutos.

Las composiciones de revestimiento curables pueden contener opcionalmente aditivos, tales como ceras para mejorar las propiedades deslizantes del revestimiento curado, aditivos desgasificantes, tales como benzoina, resina coadyuvante para modificar y optimizar las propiedades de revestimiento, antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta (UV). Los ejemplos de antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta útiles incluyen aquellos asequibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals bajo los nombres comerciales IRGANOX y TINUVIN. Estos aditivos opcionales, cuando se utilizan, están presentes típicamente en cantidades de hasta 20 por ciento en peso, basándose en peso total de sólidos de resina de la composición curable.

Las composiciones de revestimiento en polvo curables útiles en la presente invención se preparan típicamente combinando primero en seco el polímero funcional, por ejemplo, el polímero con funcionalidad epóxido, el agente de entrecruzamiento, el agente para el control del flujo polimérico y aditivos tales como agentes desgasificadores y catalizadores en una mezcladora, tal como una mezcladora de palas Henshel. La mezcladora se hace funcionar durante un período de tiempo suficiente para dar como resultado una mezcla seca homogénea de las sustancias cargadas allí. La mezcla seca homogénea se mezcla después en estado reblandecido en una extrusora, tal como una extrusora co-rotatoria de doble husillo, manejada a un intervalo de temperatura suficiente para reblandecer pero no gelificar los componentes. Por ejemplo, cuando se preparan composiciones de revestimiento en polvo curables que comprenden agentes de entrecruzamiento con funcionalidad epóxido, la extrusora es manejada típicamente a un intervalo de temperatura de 80°C a 140°C, preferiblemente de 100°C a 125°C.

Opcionalmente, las composiciones de revestimiento en polvo curables de la presente invención se pueden mezclar en estado reblandecido en dos o más etapas. Por ejemplo, se prepara una primera mezcla en estado reblandecido en ausencia de catalizador de curado. Una segunda mezcla se prepara a una temperatura inferior, a partir de la mezcla seca de la primera mezcla reblandecida y el catalizador de curado. La composición de revestimiento en polvo curable mezclada en estado reblandecido se muele típicamente a un tamaño medio de partícula, por ejemplo, de 15 a 30 micras.

La composición termoendurecible de la presente invención puede ser líquida y puede tener una base acuosa, pero típicamente tiene una base de disolvente. Los portadores disolventes adecuados incluyen los diferentes ésteres, éteres, y disolventes aromáticos, incluyendo sus mezclas, que son conocidos en la técnica de la formulación de revestimientos. La composición típicamente tiene un contenido total de sólidos de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 por ciento en peso.

En una realización de la presente invención, la composición de revestimiento líquida es una mezcla de (a), (b), y (c) descritos antes. Las presentes composiciones de revestimiento líquidas incluirán típicamente (a) un primer reaccionante que tiene grupos funcionales, (b) un segundo reaccionante que es un agente de entrecruzamiento que tiene grupos funcionales que son co-reactivos y pueden formar enlaces covalentes con los grupos funcionales del primer reaccionante, y (c) la composición copolimérica de la presente invención como un aditivo para el control del flujo del copolímero. El primer y el segundo reaccionantes de la composición de revestimiento curable en polvo pueden comprender cada uno independientemente una o más especies funcionales como se ha tratado antes con respecto a las composiciones de revestimiento en polvo.

Existen varios ejemplos de grupos funcionales co-reactivos que se pueden utilizar en la presente composición de revestimiento líquida. Los grupos funcionales del primer reaccionante pueden ser epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxí, amida, oxazolina, acetoacetato, isocianato, metilol, éter de metilol, o carbamato. El segundo reaccionante de entrecruzamiento tiene un grupo funcional diferente al contenido en el primer reaccionante y es co-reactivo con los grupos funcionales del primer reaccionante y puede ser, pero no está limitado a, epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxí, isocianato, isocianato protegido terminalmente, amina, metilol, éter de metilol, y beta-hidroxiálquilamida.

La composición termoendurecible líquida de la presente invención puede contener pigmentos colorantes utilizados convencionalmente en los revestimientos de superficies y se pueden utilizar como monocapa, esto es, revestimiento pigmentado. Los pigmentos colorantes adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos inorgánicos, tales como dióxido

ES 2 283 750 T3

de titanio, óxidos de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo, y negro de humo, y pigmentos orgánicos, tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina. También se pueden utilizar mezclas de los pigmentos anteriormente mencionados. Los pigmentos metálicos adecuados incluyen, en concreto, escamas de aluminio, escamas de bronce al cobre y mica revestida con óxidos metálicos, escamas de níquel, escamas de estaño, y sus mezclas.

En general, el pigmento se incorpora a la composición de revestimiento líquida en cantidades de hasta aproximadamente 80 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos del revestimiento. El pigmento metálico se emplea en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 por ciento en peso basándose en el peso total de sólidos del revestimiento.

Como se ha establecido antes, las composiciones termoendurecibles líquidas de la presente invención se pueden utilizar en un método para revestir un sustrato que comprende la aplicación de una composición termoendurecible al sustrato, la coalescencia de la composición termoendurecible sobre el sustrato en forma de una película sustancialmente continua, y el curado de la composición termoendurecible.

La composiciones se pueden aplicar a diferentes sustratos a los que se adhieren incluyendo madera, metales, vidrio, y plástico. Las composiciones se pueden aplicar mediante métodos convencionales incluyendo brocha, inmersión, revestimiento de flujo, y pulverización pero se aplican muy a menudo mediante pulverización. Se pueden utilizar las técnicas y el equipo de pulverización usuales para la pulverización con aire y la pulverización electrostática y los métodos manuales o automáticos.

Tras la aplicación de la composición al sustrato, se deja que se produzca la coalescencia de la composición para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato. Típicamente, el grosor de la película será de aproximadamente 0,254 a aproximadamente 127 micras (0,01 a 5 mils), preferiblemente de aproximadamente 2,54 a aproximadamente 50,8 micras (0,1 a 2 mils) de grosor. La película se forma sobre la superficie del sustrato expulsando el disolvente, i.e., disolvente orgánico y/o agua, fuera de la película mediante un período de calentamiento o de secado con aire. Preferiblemente, el calentamiento será sólo durante un corto período de tiempo, suficiente para asegurarse de que se puede aplicar cualquier revestimiento aplicado con posterioridad a la película sin disolver la composición. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición concreta, pero, en general, será adecuado un tiempo de secado de 1 a 5 minutos a una temperatura de 20-121°C (68-250°F). Se puede aplicar más de una capa de la composición para desarrollar la apariencia óptima. Entre capas, la composición aplicada previamente puede ser sometida a secado instantáneo "flushed", esto es, expuesta a condiciones ambiente durante 1 a 20 minutos.

La composición formadora de película de la presente invención es preferiblemente utilizada como capa de revestimiento transparente en una composición de revestimiento compuesta multi-componente, tal como un sistema de revestimiento "color-más-transparente", que incluye al menos una capa base pigmentada o coloreada y al menos una capa superior transparente. En esta realización, la composición formadora de película transparente puede incluir la composición termoendurecible de la presente invención.

La composición formadora de película de la capa base en el sistema de color-más-transparente puede ser cualquiera de las composiciones útiles en aplicaciones de revestimientos, particularmente aplicaciones en automóviles. La composición formadora de película de la capa base comprende un aglutinante resinoso y un pigmento que actúa como colorante. Los aglutinantes resinosos particularmente útiles son polímeros acrílicos, poliésteres, incluyendo resinas alquídicas, y poliuretanos. Los polímeros preparados utilizando polimerización radical por transferencia de átomos también se pueden utilizar como aglutinantes resinosos en la capa base.

Las composiciones de la capa base pueden tener una base de disolvente o una base acuosa. Las capas base con una base acuosa de las composiciones de color-más-transparente se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.403.003, y las composiciones resinosas utilizadas para preparar estas capas base se pueden utilizar en la práctica de esta invención. Asimismo, los poliuretanos con una base acuosa tales como los preparados según la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.147.679 se pueden utilizar como aglutinante resinoso en la capa base. Adicionalmente, los revestimientos con una base acuosa tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.071.904 se pueden utilizar como capa base.

La capa base contiene pigmentos para darle color. Los pigmentos adecuados incluyen los tratados antes. En general, el pigmento es incorporado a la composición de revestimiento en cantidades de 1 a 80 por ciento en peso basándose en el peso de sólidos del revestimiento. El pigmento metálico se emplea en cantidades de 0,5 a 25 por ciento en peso basándose en el peso de sólidos del revestimiento.

Si se desea, la composición de la capa base puede contener sustancias adicionales bien conocidas en la técnica de los revestimientos de superficie formulados, incluyendo los tratados antes. Estas sustancias pueden constituir hasta el 40 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento base se pueden aplicar a diferentes sustratos a los que se adhieren por medios convencionales, pero muy a menudo se aplican mediante pulverización. Se pueden utilizar las técnicas y el equipo de pulverización usuales para la pulverización con aire y la pulverización electrostática y métodos manuales o automáticos.

Durante la aplicación de la composición de la capa base al sustrato, se forma una película de la capa base sobre el sustrato. Típicamente, el grosor de la capa base será de 0,254 a 127 micras (0,01 a 5 mils), preferiblemente de 2,54 a 50,8 micras (0,1 a 2 mils) de grosor.

Después de la aplicación de la capa base al sustrato, se forma una película sobre la superficie del sustrato expulsando el disolvente de la película de la capa base mediante calentamiento o mediante un período de secado con aire, suficiente para asegurarse de que se puede aplicar la capa de laca a la capa base sin que la primera disuelva la composición de la capa base, todavía insuficiente para curar completamente la capa base. Se pueden aplicar más de una capa base y múltiples capas de laca para desarrollar la apariencia óptima. Usualmente entre capas, la capa aplicada previamente es sometida a secado instantáneo.

La composición de la capa superior transparente se puede aplicar al sustrato revestido con la capa base mediante cualquier técnica de revestimiento convencional, tal como brocha, pulverización, inmersión o flujo, pero se prefieren las aplicaciones mediante pulverización debido a su superior brillo. Se puede emplear cualquiera de las técnicas de pulverización conocidas, tales como la pulverización con aire comprimido, la pulverización electrostática, y métodos manuales o automáticos.

Después de la aplicación de la composición de la capa de laca a la capa base, el sustrato revestido se puede calentar para curar la capa o las capas de revestimiento. En la operación de curado se expulsan los disolventes y se entrecruzan las sustancias formadoras de película de la composición. La operación de calentamiento o curado se lleva a cabo usualmente a una temperatura en el intervalo de al menos la temperatura ambiente (en el caso de los agentes de entrecruzamiento de poliisocianato libres) a 350°F (de la temperatura ambiente a 177°C) pero, si se necesita, se pueden utilizar temperaturas inferiores o superiores según sea necesario para activar los mecanismos de entrecruzamiento.

La presente invención también está dirigida a composiciones de revestimiento que son aplicadas a través de depósito electrolítico. Tales composiciones incluyen polímeros que contienen grupos hidrógeno activos y la presente composición copolimérica como un aditivo para el control del flujo y/o anti-cráteres. El polímero que contiene hidrógeno activo tiene típicamente un grupo iónico adecuado. Los grupos iónicos adecuados incluyen grupos aniónicos y catiónicos. Los grupos catiónicos adecuados incluyen grupos de sales de onio. El polímero que contiene sales de onio puede tener un peso equivalente de al menos 1.000 gramos/equivalente, típicamente al menos 1.500 gramos/equivalente. El peso equivalente del grupo sal de onio del polímero es también menor de 15.000 gramos/equivalente, típicamente menor de 10.000 gramos/equivalente, y a menudo menor de 6.000 gramos/equivalente. El peso equivalente del grupo sal de onio del polímero que contiene grupos hidrógeno activos puede oscilar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores referidos. Según se utiliza en la presente memoria, el peso equivalente del grupo sal de onio se determina según ASTM D-4370.

El polímero que contiene grupos hidrógeno activos que contiene grupos sal de onio puede estar presente en las composiciones termoendurecibles de la invención en forma de un aglutinante resinoso (es decir, un polímero formador de película) o en forma de un aditivo combinado con un aglutinante resinoso separado. Cuando se utiliza como aditivo, por ejemplo, como un diluyente reactivo, el polímero que contiene grupos hidrógeno activos tiene un alto grado de funcionalidad y un peso equivalente correspondientemente bajo. No obstante, se debe apreciar que para otras aplicaciones, el aditivo puede tener una baja funcionalidad (puede ser monofuncional) y un peso equivalente correspondientemente bajo.

En una realización de la presente invención, la composición de revestimiento mediante depósito electrolítico incluirá típicamente (a) un primer reaccionante que tiene grupos funcionales, (b) un segundo reaccionante que es un agente de entrecruzamiento que tiene grupos funcionales que son co-reactivos y pueden formar enlaces covalentes con los grupos funcionales del primer reaccionante, y (c) la composición copolimérica de la presente invención como un aditivo para el control del flujo del copolímero. El primer y el segundo reaccionantes de la composición de revestimiento mediante depósito electrolítico pueden comprender cada uno independientemente una o más especies funcionales como se ha tratado antes con respecto a las composiciones de revestimiento líquidas y en polvo.

Existen varios ejemplos de grupos funcionales co-reactivos que se pueden utilizar en la presente composición de revestimiento mediante depósito electrolítico. Los grupos funcionales del primer reaccionante pueden ser epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, acetoacetato, isocianato, metilol, éter de metilol, o carbamato. El segundo reaccionante o reaccionante de entrecruzamiento tiene un grupo funcional diferente del contenido en el primer reaccionante y es co-reactivo con los grupos funcionales del primer reaccionante y puede ser epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato protegido terminalmente, amina, metilol, éter de metilol, y beta-hidroxialquilamida.

El polímero que contiene grupos hidrógeno activos que contienen grupos sal de onio está presente típicamente en las composiciones termoendurecibles de la invención en una cantidad de al menos 0,5 por ciento en peso (cuando se utiliza como aditivo) y en una cantidad de al menos 25 por ciento en peso (cuando se utiliza como aglutinante resinoso), basándose en peso total de sólidos de resina de la composición termoendurecible. Los polímeros que contienen grupos hidrógeno activos también están presentes típicamente en las composiciones termoendurecibles en una cantidad de menos de 95 por ciento en peso, y típicamente en una cantidad de menos de 80 por ciento en peso, basándose en peso total de sólidos de resina de la composición termoendurecible. El polímero que contiene grupos hidrógeno activos

puede estar presente en las composiciones termoendurecibles de la invención en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores referidos.

La composición termoendurecible de la presente invención comprende adicionalmente (b) un agente de curado que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos hidrógeno activos del polímero (a) descrito antes.

Los ejemplos los agentes de curado adecuados para su uso en las composiciones termoendurecibles de la invención incluyen agentes de curado de poliisocianato y aminoplásticos. Los agentes de curado preferidos para su uso en las composiciones termoendurecibles de la invención, particularmente para el depósito electrolítico catiónico, son poliisocianatos orgánicos protegidos terminalmente. Los poliisocianatos pueden estar totalmente protegidos terminalmente como se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.984.299, columna 1, líneas 1-68, columna 2, y columna 3, líneas 1-15, o parcialmente protegidos terminalmente y que han reaccionado con la cadena principal polimérica como se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.947.338, columna 2, líneas 65-68, columna 3, y columna 4, líneas 1-30. En este caso mediante "protegido terminalmente" se significa que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de manera que el grupo isocianato protegido terminalmente resultante es estable frente a los hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con los hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas usualmente entre 90°C y 200°C.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos y los ejemplos representativos incluyen 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), incluyendo sus mezclas, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona, mezclas de 4,4'-diisocianato de fenilmetano y polifenilisocianato de polimetileno. Se pueden utilizar poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos. Un ejemplo podría incluir 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano. También se pueden utilizar prepolímeros de isocianato con polioles, tales como neopentilglicol y trimetilolpropano, y con polioles poliméricos, tales como dioles y trioles de policaprolactona (razón equivalente de NCO/OH superior a 1).

El agente de curado de poliisocianato se utiliza típicamente junto con el polímero que contiene grupos hidrógeno activos (a) en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso, preferiblemente al menos 15 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos 25 por ciento en peso. Asimismo, agente de curado de polisocianato se utiliza típicamente junto con el polímero que contiene grupos hidrógeno activos en una cantidad de menos de 50 por ciento en peso, y preferiblemente menos de 40 por ciento en peso, basándose en el peso de total sólidos de resina de (a) y (b). El agente de curado de polisocianato puede estar presente en la composición termoendurecible de la presente invención en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores referidos.

Las composiciones termoendurecibles de la presente invención están en forma de una dispersión acuosa. Se considera que el término "dispersión" es un sistema resinoso de dos fases transparente, translúcido, u opaco en el que la resina está en la fase dispersa y el agua está en la fase continua. El tamaño medio de partícula de la fase resinosa es generalmente menor de 1,0 y usualmente menor de 0,5 micras, preferiblemente menor de 0,15 micras.

La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es al menos 1 y usualmente de 2 a 60 por ciento en peso basándose en peso total de la dispersión acuosa. Cuando las composiciones de la presente invención están en forma de productos concentrados de resina, estas tienen generalmente un contenido de sólidos de resina de 20 a 60 por ciento en peso basándose en el peso de la dispersión acuosa.

Las composiciones termoendurecibles de la invención están típicamente en forma de baños de depósito electrolítico que se suministran usualmente en forma de dos componentes, (1) una alimentación de resina transparente, que incluye generalmente el polímero que contiene hidrógenos activos que contiene grupos sal de onio, el decir, el polímero formador de película principal, el agente de curado, y componentes no pigmentados, dispersables en agua adicionales cualesquiera, y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más pigmentos, una resina molida dispersable en agua que puede ser igual o diferente del polímero formador de película principal, y, opcionalmente, aditivos tales como coadyuvantes humectantes o de dispersión. Los componentes del baño de depósito electrolítico (1) y (2) están dispersos en un medio acuoso que comprende agua y, usualmente, disolventes coalescentes. Alternativamente, el baño de depósito electrolítico puede ser aportado en forma de un sistema de un componente que contiene el polímero formador de película principal, el agente de curado, la pasta de pigmento, y aditivos opcionales cualesquiera en un envase. El sistema de un componente se dispersa en un medio acuoso como se ha descrito antes.

El baño de depósito electrolítico de la presente invención tiene un contenido de sólidos de resina usualmente en el intervalo de 5 a 25 por ciento en peso basándose en peso total del baño de depósito electrolítico.

Como se ha mencionado antes, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente coalescente. Los disolventes coalescentes útiles incluyen hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres, y cetonas. Los disolventes coalescentes preferidos incluyen alcoholes, polioles, y cetonas. Los disolventes coalescentes específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno, y propilenglicol y los éteres monoetílicos, monobutílicos, y monohexílicos de etilen- o propilen-glicol. La cantidad de disolvente de coalescencia está generalmente entre 0,01 y 25 por ciento y, cuando se utiliza, preferiblemente de 0,05 a 5 por ciento en peso basándose en peso total del medio acuoso.

ES 2 283 750 T3

Como se ha tratado antes, se pueden incluir una composición de pigmento y, si se desea, diferentes aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes, o catalizador en la dispersión. La composición de pigmento puede ser del tipo convencional que comprende pigmentos, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de humo, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como pigmentos colorantes, tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio y amarillo de cromo. El contenido de pigmento de la dispersión es expresado usualmente como una razón de pigmento a resina. En la práctica de la invención, cuando se emplea el pigmento, la razón de pigmento a resina está usualmente en el intervalo de 0,02 a 1:1. Los otros aditivos mencionados antes están usualmente en la dispersión en cantidades de 0,01 a 3 por ciento en peso basándose en el peso de sólidos de resina.

Las composiciones termoendurecibles de la presente invención se pueden aplicar mediante depósito electrolítico a una variedad de sustratos electroconductores, especialmente metales, tales como acero no tratado, acero galvanizado, aluminio, cobre, magnesio, y materiales conductores revestidos de carbono. El voltaje aplicado para el depósito electrolítico puede variar y puede ser, por ejemplo, tan bajo como 1 voltio a tan alto como varios cientos de voltios, pero está típicamente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente está usualmente entre 0,5 amperios y 5 amperios por 0,0929 metros cuadrados y tiende a disminuir durante el depósito electrolítico indicando la formación de una película aislante.

Después de aplicar el revestimiento mediante depósito electrolítico, éste se cura usualmente mediante cocción a temperaturas elevadas, tales como 90°C a 260°C, durante 1 minuto a 40 minutos.

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que se pretende que sean solamente ilustrativos, puesto que serán evidentes numerosas modificaciones y variaciones en la misma para los expertos en la técnica. A no ser que se especifique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1-A

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno/metacrilato de metilo-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 3 se utilizaron para la polimerización

TABLA 3

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	337,00
<u>Carga 2</u>	t-Amilperoxi (2-etilhexanoato)	33,70
<u>Carga 3</u>	Metacrilato de Metilo	337,00
	Acrilato de Hidroxipropilo	112,30
	Acrilato de Butilo	337,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor fue de 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 125°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 9,62 gramos/hora a lo largo de 3,5 horas. Quince minutos después de comenzar la Carga 2, la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 262,10 gramos/hora a lo largo de 3 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 125°C a 276 KPa (40 psi). Después de la adición de la Carga 2 y de completar la Carga 3, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante cromatografía de gases (CG) de la mezcla de reacción mostró que todo el (met)acrilato había reaccionado. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 3L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. La mezcla de reacción se enfrió a 80°C y se añadieron 200 gramos de acetato de n-butilo. Se determinó que los sólidos de la solución polimérica resultante fueron el 78,3% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía un peso molecular medio numérico (M_n) de 1.200 y una polidispersidad (M_w/M_n) de 2,0 (determinada mediante cromatografía de penetración en gel utilizando poliestireno como patrón). El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 21,9% de diisobutileno, 11,1% de acrilato de hidroxipropilo, 33,5% de metacrilato de metilo, y 33,5% de acrilato de butilo.

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 1-B

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 4 se utilizaron para la polimerización en isopropanol disolvente

TABLA 4

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	500
	Isopropanol	400
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	20
	Isopropanol	100
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	250
	Acrilato de Butilo	250

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó con nitrógeno para proporcionar un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 48 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 250 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C y 690 KPa (100 psi). Después de que la Carga 2 y la Carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 2L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Se determinó que los sólidos de la solución polimérica resultante fueron el 100% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 850$ y $M_w/M_n = 1,7$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 24,7% de diisobutileno, 37,65% de acrilato de hidroxipropilo, y 37,65% de acrilato de butilo.

Ejemplo 1-C

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxietilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 5 se utilizaron para la polimerización en isopropanol disolvente

TABLA 5

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	500
	Isopropanol	400
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	20
	Isopropanol	100
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxietilo	250
	Acrilato de Butilo	250

ES 2 283 750 T3

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno para proporcionar un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 48 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 250 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C y 690 KPa (100 psi). Después de que la Carga 2 y la Carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 2L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Se determinó que los sólidos del polímero resultante fueron el 100% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía peso molecular medio numérico, $M_n = 910$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 1,8$ (determinada mediante cromatografía de penetración en gel utilizando poliestireno como patrón). El espectro de RMN C_1^3 era compatible con la composición copolimérica de 25% de Diisobutileno, 37,5% de Acrilato de hidroxietilo, y 37,5% de acrilato de butilo.

Ejemplo 2-D

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/ácido acrílico. Los ingredientes de la Tabla 6 se utilizaron para la polimerización

TABLA 6

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1120,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	93,60
<u>Carga 3</u>	Acido acrílico	144,00
	Acrilato de Hidroxipropilo	720,00
	Acrilato de butilo	1136,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho a 34,5 KPa (5 psi) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 37,4 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.000 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 690 KPa (100 psi). Después de que la Carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 5 L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Los sólidos del polímero resultante se disolvieron en 500 gramos de butilcarbitol (Union Carbide) y se determinó que los sólidos finales de la solución eran el 80.73%, determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 2080$ y $M_w/M_n = 2,7$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 24% de diisobutileno, 27,36% de acrilato de hidroxipropilo, 43,17% de acrilato de butilo, y 5,47% de ácido acrílico.

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 3-E

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxietilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 7 se utilizaron para la polimerización

TABLA 7

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	85,80
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxietilo	714,20
	Acrilato de Butilo	1142,90

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 34,5 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a la velocidad de adición de 928,6 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 483 KPa (70 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de reacción mezcla mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 5 L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 97,56% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1760$ y $M_w/M_n = 2,4$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica de 24,43% de diisobutileno, 29,06% de acrilato de hidroxietilo, y 46,51% de acrilato de butilo.

Ejemplo 3-F

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 8 se utilizaron para la polimerización

TABLA 8

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1359,20
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	116,60
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	970,80
	Acrilato de Butilo	1553,40

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 46,6 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.262,7 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C y 690 KPa (100 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 5 L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 97,96% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.610$ y $M_w/M_n = 2,2$. El espectro

ES 2 283 750 T3

de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 23,15% de diisobutileno, 29,56% de acrilato de hidroxipropilo, y 47,29% de acrilato de butilo.

Ejemplo 3-G

Síntesis de copolímero alternante de isobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 9 se utilizaron para la polimerización

TABLA 9

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Isobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	85,80
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	714,20
	Acrilato de Butilo	1142,90

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 34,3 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 928,6 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 1,72 MPa (250 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 5 L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 89,97% (tolueno restante) a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 2.760$ y $M_w/M_n = 2,7$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica de 35% de isobutileno, 25% de acrilato de hidroxipropilo, y 40% de acrilato de butilo.

Ejemplo 4-I

Síntesis de copolímero de diisobutileno/acrilato de hidroxipropilo/metacrilato de butilo/estireno/ácido acrílico/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 10 se utilizaron para la polimerización

TABLA 10

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	500,00
	Isopropanol	400,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	30,00
	Isopropanol	100,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	450,00
	Metacrilato de Butilo	200,00
	Estireno	100,00
	Acido Acrílico	30,00
	Acrilato de Butilo	220,00

ES 2 283 750 T3

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 52 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a la velocidad de adición de 500 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 690 KPa (100 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos, metacrilatos y el estireno habían reaccionado. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 3L, y se separó mediante evaporación a vacío a 130°C. Los sólidos finales del polímero resultante se determinaron añadiendo 200 gramos de acetato de butilo a la mezcla polimérica. Los sólidos se midieron al 82,2% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.560$ y $M_w/M_n = 2.2$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 20,4% de Diisobutileno, 36,3% de Acrilato de hidroxipropilo, 16,1% de Metacrilato de butilo, 8,1% de Estireno, 2,4% de Ácido acrílico, y 17,6% de acrilato de butilo.

Ejemplo 4-J

Síntesis de copolímero de diisobutileno/acrilato de hidroxipropilo/metacrilato de butilo/estireno/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 11 se utilizaron para la polimerización

TABLA 11

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	90,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	900,00
	Metacrilato de Butilo	400,00
	Estireno	200,00
	Acrilato de Butilo	500,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a la velocidad de adición 1000 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 690 KPa (100 Psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos, metacrilatos y el estireno habían reaccionado. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 5 L, y se separó mediante evaporación a vacío a 125°C. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 98,63% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.960$ y $M_w/M_n = 2.3$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 17,67% de diisobutileno, 37,1% de acrilato de hidroxipropilo, 16,36% de metacrilato de butilo, 8,25% de estireno, y 20,62% de acrilato de butilo.

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 4-K

Síntesis de copolímero de diisobutileno/acrilato de hidroxipropilo/metacrilato de butilo/estireno/metacrilato de hidroxietilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 12 se utilizaron para la polimerización

TABLA 12

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	90,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	450,00
	Metacrilato de Butilo	400,00
	Estireno	200,00
	Metacrilato de Hidroxietilo	450,00
	Acrilato de Butilo	500,00
<u>Carga 4</u>	Xileno	250,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1000 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 690 KPa (100 psi). Después de que la carga y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos, metacrilatos y el estireno habían reaccionado. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 5 L, y se separó mediante evaporación a vacío a 125°C. Los sólidos finales del polímero resultante se determinaron añadiendo 250 gramos de xileno a el polímero mezcla. Los sólidos fueron el 87,60% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.930$ y $M_w/M_n = 2,6$. El espectro de RMN C_1^{13} era compatible con una composición copolimérica molar de 15,6% de diisobutileno, 18,99% de acrilato de hidroxipropilo, 16,88% de metacrilato de butilo, 8,44% de estireno, 18,99% de metacrilato de hidroxietilo y 21,10% de acrilato de butilo.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 4-L

Síntesis de polímero funcional de carbamato a partir del copolímero de diisobutileno/acrilato de hidroxipropilo/metacrilato de butilo/estireno/acrilato de butilo (DIB/HPA/BMA/Sty/BA) del ejemplo 4-J. Se preparó un copolímero con funcionalidad carbamato a partir de los ingredientes de la Tabla 13

TABLA 13

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Solución copolimérica Acrílico/Diisobutileno (Ejemplo 4 -J)	1067,30
	Xileno	85,60
	Aromatic 100 (ExxonMobil)	85,60
	Carbamato de metilo	169,00
	Acido butilestannóico	2,23
	Fosfito de trifenilo	2,23

Un reactor adecuado se cargó con los ingredientes anteriores y se equipó con un termopar, un agitador de varilla, una toma de nitrógeno y un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a 144°C bajo un manto de nitrógeno. A esta temperatura, la reacción se sometió a reflujo ligeramente. La mezcla de reacción se mantuvo durante una hora a 145°C. Una vez completado el período de mantenimiento, se retiró el condensador de reflujo, y el reactor se equipó para la destilación (columna corta, cabezal de destilación, termopar, y matraz receptor) a presión atmosférica. El producto destilado comenzó a recogerse a 145°C. La temperatura de la reacción se incrementó gradualmente a lo largo de un período de 6 horas a 155°C para mantener un estado estacionario de destilación. Cuando cesó la destilación y se hubieron recogido 64.5 ml de metanol, se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se encontró que el índice de hidroxí era 46,5 a 85.88% de sólidos. Después se enfrió el contenido del reactor.

Ejemplo 4-M

Síntesis de polímero funcional de carbamato a partir del copolímero de diisobutileno/acrilato de hidroxipropilo/metacrilato de butilo/estireno/metacrilato de hidroxietilo/acrilato de butilo (DIB/HPA/BMA/Sty/HEMA/BA) (Ejemplo 4-K). Se preparó un copolímero con funcionalidad carbamato a partir de los ingredientes de la Tabla 14

TABLA 14

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Solución copolimérica Acrílico/Diisobutileno (Ejemplo 4 -K)	1172,90
	Carbamato de metilo	169,00
	Acido butilestannóico	2,40
	Fosfito de trifenilo	2,40

ES 2 283 750 T3

Un reactor adecuado se cargó con los ingredientes anteriores y se equipó con un termopar, un agitador de varilla, una toma de nitrógeno y un condensador de reflujo. La mezcla se calentó a 144°C bajo un manto de nitrógeno. A esta temperatura, la reacción se sometió a reflujo ligeramente. La mezcla de reacción se mantuvo durante una hora a 145°C. Una vez completado el período de mantenimiento, se retiró el condensador de reflujo, y el reactor se equipó para la destilación (columna corta, cabezal de destilación, termopar, y matraz receptor) a presión atmosférica. El producto destilado comenzó a recogerse a 145°C. La temperatura de la reacción se incrementó gradualmente a lo largo de 6 horas a 155°C para mantener un estado estacionario de destilación. Cuando cesó la destilación y se recogieron 65.6 ml de metanol, se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se encontró que el índice de hidroxí era 59,1 a 88,55% de sólidos. Después se enfrió el contenido del reactor.

Ejemplo 5-N

Síntesis de copolímero de isobutileno/metacrilato de dimetilaminoetilo-alt-acrilato de hidroxietilo/acrilato de 2-etilhexilo. Los ingredientes de la Tabla 15 se utilizaron para la polimerización

TABLA 15

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Isobutileno	500,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	75,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxietilo	750,00
	Acrilato de 2-Etilhexilo	1000,00
	Metacrilato de dimetilaminoetilo	250,00
<u>Carga 4</u>	2-butoxietanol	250,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho a 345 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 30.0 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.000 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 690 KPa (100 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 80°C, y se evaporó a vacío durante 30 minutos. La Carga 4 se añadió a lo largo de 15 minutos a 1.000 gramos/hora. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 86,49% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 2.900$ y $M_w/M_n = 3,7$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 20% isobutileno, 30% de acrilato de hidroxietilo, 10% metacrilato de dimetilaminoetilo y 40% acrilato de 2-etilhexilo.

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 5-N-D

Preparación de una dispersión acuosa de sal de amina de copolímero de isobutileno/metacrilato de dimetilaminoetilo-alt-acrilato de hidroxietilo/acrilato de 2-etilhexilo. Los ingredientes de la Tabla 16 se utilizaron para elaborar la dispersión

TABLA 16

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso (gramos)</u>
Agua desionizada	1103,4
DMPA	63,7
Isobutileno/Metacrilato de dimetilaminoetilo-alt-Acrilato de hidroxietilo/Acrilato de 2-etilhexilo (Ejemplo 5-N)	867,2
Agua desionizada	1220,5

Los ingredientes se añadieron sucesivamente a un recipiente adecuado con agitación suave. Los sólidos finales fueron el 24,9%.

Ejemplo 5-O

Síntesis de copolímero isobutileno/metacrilato de dimetilaminoetilo-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de 2-etilhexilo/acrilato de etilo. Los ingredientes de la Tabla 17 se utilizaron para la polimerización

TABLA 17

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	85,70
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	714,30
	Acrilato de 2-Etilhexilo	714,30
	Metacrilato de dimetilaminoetilo	238,10
	Acrilato de Etilo	238,10

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 34,3 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a la velocidad de adición 952,2 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 414 KPa (60 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el

ES 2 283 750 T3

76,24% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.150$ y $M_w/M_n = 2,0$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica de 20% de diisobutileno, 30% de acrilato de hidroxipropilo, 10% de metacrilato de dimetilaminoetilo, 10% de acrilato de etilo, y 30% de acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplo 5-O-D

Preparación de dispersión acuosa de sal de amina de copolímero de diisobutileno/metacrilato de dimetilaminoetilo-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de 2-etilhexilo/acrilato de etilo. Los ingredientes de la Tabla 18 se utilizaron para elaborar la dispersión

TABLA 18

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso (gramos)</u>
Agua desionizada	986,9
DMPB	63,7
Diisobutileno/Metacrilato de dimetilaminoetilo-alt-Acrilato de hidroxietilo/Acrilato de 2-etilhexilo/Acrilato de etilo (Ejemplo 5-O)	983,7
Agua desionizada	628,0

Los ingredientes se añadieron sucesivamente a un recipiente adecuado con agitación suave. Los sólidos finales fueron el 30,68%.

Ejemplo 6-Q

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 19 se utilizaron para la polimerización

TABLA 19

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	300,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	90,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	855,00
	Acrilato de Butilo	1995,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.425 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 483 KPa (70 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C, y se purgó. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que

ES 2 283 750 T3

habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 96,60% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 4.090$ y $M_w/M_n = 2,3$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 8,3% de diisobutileno, 27,5% de acrilato de hidroxipropilo, y 64,2% de acrilato de butilo.

Ejemplo 6-R

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 20 se utilizaron para la polimerización

TABLA 20

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	310,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	45,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	382,50
	Acrilato de Butilo	892,5

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 18 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a la velocidad de adición 637,5 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 276 KPa (40 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 92,60% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 2.280$ y $M_w/M_n = 1,9$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 15,6% de diisobutileno, 25,3% de acrilato de hidroxipropilo, y 59,1% de acrilato de butilo.

Ejemplo 6-S

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 21 se utilizaron para la polimerización

TABLA 21

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	450,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	45,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	382,50
	Acrilato de Butilo	892,50

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 18 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 637,5 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 276 KPa (40 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo

ES 2 283 750 T3

durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 89,41% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 2.000$ y $M_w/M_n = 1,8$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 21,76% de diisobutileno, 23,47% de acrilato de hidroxipropilo, y 54,77% de acrilato de butilo.

Ejemplo 6-T

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 22 se utilizaron para la polimerización

TABLA 22

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	750,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	45,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	337,50
	Acrilato de Butilo	787,50

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 18 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a la velocidad de adición 562,5 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 379 KPa (55 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 79,48% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.180$ y $M_w/M_n = 1,7$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica de 26,30% de diisobutileno, 22,10% de acrilato de hidroxipropilo, y 51,60% de acrilato de butilo.

Ejemplo 7-U

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/ácido acrílico. Los ingredientes de la Tabla 23 se utilizaron para la polimerización

TABLA 23

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	91,30
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	785,60
	Acrilato de Butilo	1.207,20
	Acido Acrílico	50,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36,50

ES 2 283 750 T3

gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.021,4 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 414 KPa (60 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 82,67% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.770$ y $M_w/M_n = 2,4$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 20% de diisobutileno, 30% de acrilato de hidroxipropilo, 2% de ácido acrílico, y 48% de acrilato de butilo.

Ejemplo 7-V

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/acrilonitrilo. Los ingredientes de la Tabla 24 se utilizaron para la polimerización

TABLA 24

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	91,30
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	785,60
	Acrilato de Butilo	1.207,20
	Acrilonitrilo	50,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36,50 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.021,4 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 414 KPa (60 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 82,92% a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.940$ y $M_w/M_n = 2,3$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 20% de diisobutileno, 30% de acrilato de hidroxipropilo, 2% de acrilonitrilo, y 48% de acrilato de butilo.

Ejemplo 7-W

Síntesis de copolímero de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/acrilato de hidroxietilo. Los ingredientes de la Tabla 25 se utilizaron para la polimerización

TABLA 25

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	91,30
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	392,80
	Acrilato de Hidroxietilo	392,80
	Acrilato de butilo	1.207,90

ES 2 283 750 T3

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó después con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36,50 gramos/hora a lo largo de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 996,4 gramos/hora a lo largo de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C a 414 KPa (60 psi). Después de que la carga 2 y la carga 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Se determinó que los sólidos finales del polímero resultante fueron el 81,17% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.700$ y $M_w/M_n = 2,4$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica de 20% de diisobutileno, 15% de acrilato de hidroxipropilo, 15% de acrilato de hidroxietilo, y 50% de acrilato de butilo.

Ejemplo 7-X

Síntesis de copolímero de diisobutileno/estireno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/acrilato de isobornilo. Los ingredientes de la Tabla 26 se utilizaron para la polimerización

TABLA 26

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	1.000,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de Di-t-amilo	90,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de Hidroxipropilo	900,00
	Acrilato de isobornilo	400,00
	Acrilato de butilo	500,00
	Estireno	200,00

La Carga 1 se añadió a un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 4 litros. El reactor se presurizó con nitrógeno proporcionando un lecho de 34,5 KPa (5 psig) en el reactor. La agitación en el reactor se fijó a 500 rpm y la temperatura del reactor se ajustó a 150°C. La Carga 2 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 36 gramos/hora a lo largo de un período de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a una velocidad de adición de 1.000 gramos/hora a lo largo de un período de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 150°C y 414 KPa (60 psi). Después de que las Cargas 2 y 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos y el estireno habían reaccionado. Los sólidos finales del polímero resultante fueron el 83,12% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.400$ y $M_w/M_n = 2,4$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 22,1% de diisobutileno, 35,0% de acrilato de hidroxipropilo, 15,6% de acrilato de isobornilo, 7,8% de estireno, y 19,5% de acrilato de butilo.

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 7-Y

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/N-butoximetil acrilamida. Los ingredientes de la Tabla 27 se utilizaron en la técnica de polimerización

TABLA 27

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Diisobutileno	100,00
Carga 2	t-Amilperoxi (2-etilhexanoato)	12
Carga 3	N-butoximetilacrilamida (solución al 50% en butanol)	10,00
	Acrilato de Hidroxipropilo	78,50
	Acrilato de Butilo	120,70

La Carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar, y una toma de N₂, se colocó bajo un manto de N₂, y se calentó a 103°C. La Carga 2 se añadió al reactor a lo largo de un período de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a lo largo de un período de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 103°C. Después de que las Cargas 2 y 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos y la acrilamida habían reaccionado. El matraz de reacción se equipó después para una destilación a vacío sencilla y la mezcla de reacción se calentó a 80°C para eliminar el isobutileno que no había reaccionado. La mezcla de reacción se enfrió a 40°C y se añadieron 40 gramos de Dowanol PM a la mezcla de reacción. Los sólidos del polímero resultante fueron el 91% (en alcohol butílico) determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía Mn = 4.420 y Mw/Mn = 3,4. El espectro de RMN C₁₃ era compatible con una composición copolimérica molar de 28% de Diisobutileno, 28% de Acrilato de hidroxipropilo, 2% de N-butoximetilacrilamida, y 42% de acrilato de butilo.

Ejemplo 7-Z

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de hidroxipropilo/acrilato de butilo/acrilato de metiléter de poli(etilenglicol). Los ingredientes de la Tabla 28 se utilizaron en la técnica de polimerización

TABLA 28

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Diisobutileno	100,00
Carga 2	t-Amilperoxi (2-etilhexanoato)	12
Carga 3	Acrilato de metiléter de Poli(etilenglicol)	5,00
	Acrilato de Hidroxipropilo	78,50
	Acrilato de Butilo	120,70

ES 2 283 750 T3

La Carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar, y una toma de N_2 , se colocó bajo un manto de N_2 , y se calentó a 103°C . La Carga 2 se añadió al reactor a lo largo de un período de 2,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a lo largo de un período de 2 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 103°C . Después de que las Cargas 2 y 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C . El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. Los sólidos del polímero resultante fueron el 78,4% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 5.230$ y $M_w/M_n = 1,9$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 26% de diisobutileno, 25% de acrilato de hidroxipropilo, 2% de acrilato de metiléter de poli(etilenglicol), y 47% de acrilato de butilo.

Ejemplo 8-AA

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de metilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 29 se utilizaron en la técnica de polimerización

TABLA 29

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	336,00
<u>Carga 2</u>	t-Amilperoxi (2-etilhexanoato)	12
<u>Carga 3</u>	Acrilato de metilo	21,50
	Acrilato de Butilo	128,00

La Carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar, y una toma de N_2 , se colocó bajo un manto de N_2 , y se calentó a 103°C . La Carga 2 se añadió al reactor a lo largo de un período de 4,5 horas. Al cabo de 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a lo largo de un período de 4 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 103°C . Después de que las Cargas 2 y 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C . El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. El matraz de reacción se equipó después para una destilación a vacío sencilla y la mezcla de reacción se calentó a 80°C para eliminar el isobutileno que no había reaccionado. La mezcla de reacción se enfrió a 40°C y se añadieron 60 gramos de Dowanol PM. Los sólidos del polímero resultante fueron el 75,6% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.530$ y $M_w/M_n = 3,2$. El espectro de RMN C_1^3 era compatible con una composición copolimérica molar de 39,4% de diisobutileno, 11,5% de acrilato de metilo y 49,1% de acrilato de butilo.

Ejemplo 8-BB

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-acrilato de isobornilo/acrilato de butilo. Los ingredientes de la Tabla 30 se utilizaron en la técnica de polimerización

TABLA 30

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Diisobutileno	224,00
<u>Carga 2</u>	t-Amilperoxi (2-etilhexanoato)	12
<u>Carga 3</u>	Acrilato de isobornilo	104,2
	Acrilato de Butilo	64,1

ES 2 283 750 T3

La Carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar, y una toma de N₂, se colocó bajo un manto de N₂, y se calentó a 103°C. La Carga 2 se añadió al reactor a lo largo de un período 3,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a lo largo de un período de 3 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 103°C. Después de que las Cargas 2 y 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que habían reaccionado todos los acrilatos. El matraz de reacción se equipó después para una destilación a vacío sencilla, la mezcla de reacción se calentó a 80°C para eliminar el isobutileno que no había reaccionado. La mezcla de reacción se enfrió a 40°C y se añadieron 60 gramos de Dowanol PM. Los sólidos del polímero resultante fueron el 72,9% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.880$ y $M_w/M_n = 2,0$. El espectro de RMN C₁³ era compatible con una composición copolimérica molar de 31,8% de Diisobutileno, 35,5% de Acrilato de isobornilo y 32,7% de acrilato de butilo.

Ejemplo 8-CC

Síntesis de copolímero alternante de diisobutileno-alt-ácido acrílico. Los ingredientes de la Tabla 31 se utilizaron en la técnica de polimerización

TABLA 31

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Dowanol PM	500,00
	Diisobutileno	896,00
<u>Carga 2</u>	t-Amilperoxi(2-etilhexanoato)	24
<u>Carga 3</u>	Acido acrílico	400,00

La Carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar, y una toma de N₂, se colocó bajo un manto de N₂, y se calentó a 103°C. La Carga 2 se añadió al reactor a lo largo de un período de 3,5 horas. Al cabo 15 minutos la Carga 3 se añadió al reactor a lo largo de un período de 3 horas. Durante la adición del monómero la temperatura se mantuvo a 103°C. Después de que las Cargas 2 y 3 estuvieron en el reactor, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. El análisis mediante CG de la mezcla de reacción mostró que el ácido acrílico había reaccionado completamente. El matraz de reacción se equipó después para una destilación a vacío sencilla y la mezcla de reacción se calentó a 80°C para eliminar el diisobutileno y el disolvente que no habían reaccionado. Los sólidos del polímero resultante fueron el 99,1% determinado a 110°C durante una hora. El copolímero tenía $M_n = 1.860$ y $M_w/M_n = 2,4$. El espectro de RMN C₁³ era compatible con una composición copolimérica molar de 40% de Diisobutileno y 60% de Ácido acrílico.

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 8-DD

Este ejemplo describe la preparación de una resina de diisobutileno/acrítica con funcionalidad sulfonio preparada a partir de copolímero alternante de diisobutileno/estireno/acrilato de glicidilo/acrilato de hidroxipropilo. El copolímero de partida se preparó como se describe más abajo a partir de los ingredientes de la Tabla 32:

TABLA 32

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
Diisobutileno	1.000
n-Metoxipropanol ¹	700
Estireno	330
acrilato de glicidilo	120
Acrilato de hidroxipropilo	150
peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo	34
peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo	8
peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo	12
¹ Disolvente DOWANOL [®] PM, Dow Chemical Co., Midland MI	

El diisobutileno y n-metoxipropanol se cargaron en un recipiente de reacción capaz de mantener una presión compatible con las condiciones de reacción. Esta mezcla se calentó después a reflujo, aproximadamente 100°C. Se añadió una mezcla de estireno, acrilato de glicidilo, y acrilato de hidroxipropilo a lo largo de un período de 3 horas. Al mismo tiempo, se añadió la primera carga de peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo a lo largo de 3 horas. Después de las adiciones el copolímero se mantuvo durante 2 horas a reflujo. Se utilizó una muestra de sólidos para determinar si se había completado la reacción. Después del período de mantenimiento, se añadieron 8 gramos de peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, y la reacción se mantuvo durante 8 horas. Siguió una segunda adición de 12 gramos de peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, y la reacción se mantuvo durante 5 horas adicionales a reflujo. En este momento, la reacción había alcanzado el contenido de sustancias no volátiles del 47,3%. El diisobutileno que no había reaccionado se eliminó después a vacío a 90-95°C. El producto final se filtró a través de una bolsa de 5 micras.

Se preparó una resina de diisobutileno/acrítica con funcionalidad sulfonio a partir del copolímero de partida de la Tabla 32 como se describe más abajo a partir de los ingredientes de la Tabla 33.

ES 2 283 750 T3

TABLA 33

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso (en gramos)</u>
Polímero acrílico-diisobutileno de la Tabla 32	1.310,0
Tiodietanol	366,0
Acido Láctico	81,8
Agente de entrecruzamiento descrito antes	662,5
Agua desionizada	54,0
Agua desionizada	1.784,2
Agua desionizada	1.353,5

El polímero de diisobutileno-acrílico se cargó en un recipiente de reacción y se calentó a 80°C. Después se añadieron el tiodietanol, la primera carga de agua desionizada, y el ácido láctico al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo después a 80°C durante 5 horas. En este momento, se añadió el agente de entrecruzamiento de uretano al reactor. Después de mezclar durante 15 minutos, la resina se dispersó en la segunda carga de agua desionizada que estaba a 25°C. Después de mezclar durante 30 minutos, la dispersión se redujo a sus sólidos finales con la tercera carga de agua desionizada. La dispersión tenía un contenido no volátil de 20,3%.

Ejemplo 8-EE

Este ejemplo describe la preparación de una resina de diisobutileno/acrílica que contiene grupos sulfonio partir de un copolímero alternante de diisobutileno/acrilato de hidroxipropilo/metacrilato de glicidilo/acrilato de 2-etilhexilo utilizando peróxido de di-t-amilo como iniciador. El copolímero de partida se preparó como se describe más abajo a partir de los ingredientes de la Tabla 34.

TABLA 34

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso (gramos)</u>
Diisobutileno	1.000
Peróxido de Di-t-Amilo	45
Acrilato de Hidroxipropilo	300
Metacrilato de Glicidilo	300
Acrilato de 2-Etilhexilo	1.400

ES 2 283 750 T3

El diisobutileno se cargó en un recipiente de reacción capaz de mantener una presión compatible con las condiciones de reacción. El diisobutileno se calentó a 150°C. El peróxido de di-t-amilo se añadió a lo largo de 2,5 horas. Quince minutos después de comenzar la adición del peróxido de di-t-amilo, se añadieron el acrilato de hidroxipropilo, el metacrilato de glicidilo, y el acrilato de 2-etilhexilo, combinados y mezclados previamente, a lo largo de 2,0 horas. Después de completar las adiciones el copolímero se mantuvo a 150°C durante 2,0 horas, después se enfrió a temperatura ambiente. Se encontró que el polímero tenía un peso equivalente en epoxi de 1.650. El porcentaje de sustancias no volátiles se midió al 75% consistiendo las sustancias no volátiles residuales en diisobutileno y productos de la descomposición del iniciador. La resina con funcionalidad sulfonio se preparó como se describe más abajo a partir de los ingredientes de la Tabla 35.

TABLA 35

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u> <u>(gramos)</u>
Copolímero de partida de la Tabla 34	771,5
Tiodietanol	122,0
Agua desionizada	27,0
Acido Láctico	40,9
Agua desionizada	884,5
Agua desionizada	572,2

El copolímero de diisobutileno-acrílico de la Tabla 34 se cargó en un recipiente de reacción y se calentó a 80°C. Después se añadieron el tiodietanol, la primera carga de agua desionizada, y el ácido láctico al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo después a 80°C. Al cabo de cinco horas, se obtuvieron un índice de acidez de 6,5 y un índice de sulfonio de 0,185 meq/g. En este momento la resina se dispersó agitando en la segunda carga de agua desionizada que estaba a 25°C. Después de mezclar durante 30 minutos la dispersión se redujo a los sólidos apropiados con la carga final de agua desionizada. La dispersión tenía un contenido no volátil de 25%.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 283 750 T3

Ejemplo 9

Este grupo de ejemplos describe la preparación de composiciones de revestimiento de depósito electrolítico en forma de baños de depósito electrolítico. Las composiciones de revestimiento de depósito electrolítico se prepararon como se describe más abajo utilizando los ingredientes de la Tabla 36.

TABLA 36

Ingrediente	Partes en peso (gramos)		
	Ejemplo 9 (Comparativo)	Ejemplo 9N	Ejemplo 9O
E8003 ¹	817,0	735,3	735,3
Dispersión de sal de amina del Ejemplo 5-N-D		128,8	
Dispersión de sal de amina Ejemplo 5-O-D			108,5
E8008 ²	230,7	230,7	230,7
Agua desionizada	2752,4	2725,6	2725,6
¹ Una resina de poliuretano catiónica resina asequible de PPG Industries, Inc.			
² Una pasta de pigmento asequible de PPG Industries, Inc.			

El poliuretano catiónico E8003 se combinó con 500,0 gramos de agua desionizada y se agitó cuidadosamente. Los aditivos catiónicos de los Ejemplos N y O se combinaron con 300,0 gramos de agua desionizada y se agitaron. Esta solución se añadió después al poliuretano catiónico reducido. Finalmente, la pasta de pigmento E8008 se redujo con la cantidad restante de agua desionizada, después se añadió a la mezcla de resina agitando.

Las composiciones de revestimiento de depósito electrolítico se evaluaron en cuanto a la resistencia a las manchas de aceite. El propósito de este procedimiento es medir la resistencia de los revestimientos a defectos visibles tales como los cráteres, ocasionados por la contaminación de la superficie con aceite. El sustrato utilizado en este procedimiento fueron paneles de acero laminado en frío con fosfato de cinc añadido de 10,16 cm x 30,48 cm (4" x 12") asequibles como APR 28630 de ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Mich. El sustrato fue electrorrevestido primero utilizando ED7951 (un revestimiento conductor de color negro asequible de PPG Industries, Inc.) aplicado @ 0,0019 mm (0,75 mil). Esta primera capa se curó durante 25 minutos a 190,3°C (375°F). Se utilizaron tres aceites transportadores para someter a ensayo la resistencia a las manchas de aceite de los revestimientos de depósito electrolítico:

1. Moluballoy ICO Oil (ICO) aceite de cadena de TRIBOL CORP., Sterling Heights, Mich.
2. Lubercon Series I (LUB) aceite de cadena de LUBERCON MAINTENANCE, Fremont, Mich.
3. P80 - aceite de transporte ligero de Alemania.

Antes de preparar los paneles, las composiciones del baño se templaron a la temperatura externa de la capa de 32,19°C (90°F). El panel que se iba a someter a ensayo se colocó sobre el banco, extendiendo un separador sobre el panel, que divide la superficie el panel en tres secciones protegidas las unas de las otras. Se sumergió un cepillo de dientes en el aceite ICO, el aceite en exceso se secó con una toalla de papel, y el aceite se aplicó suavemente con un golpecito sobre la sección superior del panel para dar un patrón salpicado de pequeñas gotitas. El aceite LUB se

ES 2 283 750 T3

aplicó de una manera similar sobre la sección media, y el aceite de transporte ligero P80 se aplicó al tercio inferior del panel. Se utilizó un cepillo de dientes distinto para cada aceite. El panel preparado se colocó inmediatamente en la composición del baño que se estaba sometiendo a ensayo y se aplicó la composición electrodepositable. El depósito electrolítico se llevó a cabo a 180 voltios durante 135 segundos. Los paneles de ensayo se curaron durante 30 minutos a 190,3°C. Estas condiciones produjeron aproximadamente una película curada de 0,0355 mm. Los paneles se inspeccionaron después visualmente en cuanto a los defectos y se puntuaron frente al ejemplo comparativo (puntuación comparativa = 0). Los resultados se muestran en la Tabla 37.

TABLA 37

Baño	ICO	LUB	P80
Ejemplo 9	0	0	0
Comparativo			
Ejemplo 9-N	++	++	++
Ejemplo 9-0	++	++	++

Estos ejemplos demuestran el uso de los copolímeros alternantes de la presente invención en una composición de revestimiento mediante depósito electrolítico.

Ejemplo 10

Este ejemplo demuestra la resistencia a la contaminación de la superficie cuando se utilizan los presentes copolímeros de tipo isobutileno en una composición para la capa de laca termoendurecible.

Una capa de laca termoendurecible, de base disolvente, comercial, (OFDCT 8000, asequible de PPG Industries) se trató con el 3% del polímero de ejemplo 8-AA. El polímero se incorporó mezclándolo cuidadosamente en una muestra de la capa de laca producida comercialmente.

Se contaminaron con manchas paneles de acero electrorrevestidos asequibles comercialmente de 10,16 cm x 30,48 cm (4" x 12") con cantidades de 0,1 a 0,2 microgramos de una serie de polímeros con tensión superficial variable. Las dos muestras de las capas de laca tratada y no tratada se aplicaron mediante pulverización sobre paneles de ensayo idénticamente contaminados con manchas. La capa de laca se aplicó en dos revestimientos con un secado instantáneo de sesenta segundos entre medias, se sometieron a secado instantáneo durante 10 minutos a las condiciones ambiente y se cocieron durante 30 minutos a 140,415°C (285°F). Los grosores de la película seca fueron 0,0406 mm - 0,0457 mm (1.6 -1.8 mils).

La capacidad de cada capa de laca para cubrir cada uno de los polímeros contaminantes sin dejar un defecto visible ha sido correlacionada con su resistencia a los cráteres. Cada mancha contaminante se puntuó frente a un grupo de patrones definidos arbitrariamente. Las puntuaciones típicas para cada capa de laca, siendo 100 la puntuación perfecta, son las siguientes:

	Puntuación
OFDCT 8000 no tratada	57
FDCT 8000 + 3% de aditivo	89

La adherencia de una nueva capa fue igual para las capas de laca tratada y no tratada.

Ejemplo 11

Este ejemplo demuestra la resistencia a la contaminación de la superficie cuando se utilizan los presentes copolímeros de tipo isobutileno en una composición para la capa de laca termoendurecible.

Una capa de laca termoendurecible, de base disolvente, comercial, (DC 5001, asequible de PPG Industries) se trató con el 3% del polímero de ejemplo 8-BB. El polímero se incorporó mezclándolo cuidadosamente en una muestra de la capa de laca producida comercialmente.

ES 2 283 750 T3

Se contaminaron con manchas paneles de acero electrorrevestidos asequibles comercialmente de 10,16 cm x 30,48 cm (4" x 12") con cantidades de 0,1 a 0,2 microgramos de una serie de polímeros con tensión superficial variable. Las dos capas de laca tratada y no tratada se aplicaron mediante pulverización sobre paneles de ensayo idénticamente contaminados con manchas. La capa de laca se aplicó en dos revestimientos con un secado instantáneo de sesenta segundos entre medias, se sometieron a secado instantáneo durante 10 minutos a las condiciones ambiente y se cocieron durante 30 minutos a 140,415°C (285°F). Los grosores de la película seca fueron 0,0406 mm - 0,0457 mm (1.6 -1.8 mils).

La capacidad de cada capa de laca para cubrir cada uno de los polímeros contaminantes sin dejar un defecto visible ha sido correlacionada con su resistencia a los cráteres. Cada mancha contaminante se puntuó frente a un grupo de patrones definidos arbitrariamente. Las puntuaciones típicas para cada capa de laca, siendo 100 la puntuación perfecta, son las siguientes:

	Puntuación
DC5001 no tratada	58
DC5001 + 3% aditivo	72

La adherencia de una nueva capa fue igual para las capas de laca tratada y no tratada.

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra el uso de los presentes copolímeros de tipo isobutileno en una formulación de revestimiento en polvo, que es un sólido triturable que forma una película curada cuando se cuece. La composición de revestimiento en polvo se preparó utilizando los ingredientes mostrados en la Tabla 38.

TABLA 38

Material	Ejemplo V (g)
Polímero del ejemplo 8-CC	7,0
Hydroxialquilamida ³²	4,7
Desgasificador ³³	0,1
Agente de Flujo ³⁴	0,1
³² Primid QM-1260, EMS Primid, Sumpter, S.C. ³³ Benzoina, Ura Flow B, Estron Chemical, Calvert City, KY. ³⁴ Resiflow PL-200, Monsanto.	

Cada componente se mezcló sucesivamente en un recipiente. La mezcla se vertió después en una placa caliente calentada a 175°C y se agitó con una espátula hasta que se hizo fluida. La mezcla se colocó después en un recipiente y se dejó enfriar. Una vez enfriada, se trituró hasta un polvo fino utilizando un mortero y una mano de mortero. El sustrato de ensayo fueron paneles de acero laminado en frío ACT, 10.16 cm x 30.48 cm (4" x 12") asequibles como APR10433 de ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan. El revestimiento en polvo se espolvoreó sobre la superficie del panel de acero que se había colocado en la placa calentada a 175°C. A medida que el polvo comenzaba a fluir, se utilizó una cuchilla recta para retirar el revestimiento para cubrir la superficie del panel. El panel se colocó después en un horno a 190,3°C (375°F) durante 30 minutos y se curó.

ES 2 283 750 T3

La determinación del punto de gelificación se midió en el revestimiento en polvo a medida que se calentaba sobre la superficie de una placa calentada a 175°C. El tiempo se mide desde el punto en el que el polvo se funde hasta el punto en el que se gelifica, es decir, forma un sólido. El tiempo se mide en minutos y segundos. Cuando un polvo empieza a curarse, comienza a formar fibras. La parte plana del depresor de lengüeta se aprieta en el polvo reblandecido y se tira hacia arriba, bruscamente cada 15 segundos hasta que la masa fundida no forma más fibras y se detiene el cronómetro. Esta es la determinación del punto de gelificación. Se prefiere un período de tiempo más corto para alcanzar el punto de gelificación.

Se utilizó la resistencia al frotamiento con disolvente metiletilcetona (MEC) para determinar el curado de la pintura. Se humedeció una estopilla con MEC y, con presión moderada, a un ritmo de aproximadamente un frote doble por segundo, se frotó el panel pintado hasta que el panel pintado comenzó a deteriorarse. Este ensayo se realiza típicamente hasta 100 frotes dobles o hasta el fallo del revestimiento, que siempre ocurre primero. A mayor número de frotes, mejor curado del revestimiento. La Tabla 39 muestra los resultados del ensayo.

TABLA 39

	Ejemplo V
Punto de Gelificación	30 Segundos
Frotes dobles con MEC	> 100

Los resultados demuestran los buenos resultados logrados cuando se utilizan los presentes copolímeros de tipo isobutileno en una formulación de revestimiento en polvo.

Ejemplo 13

Este ejemplo demuestra los resultados generalmente malos observados cuando se formulan polímeros de tipo poli (isobutileno - alt ácido maleico) en un sistema de capa de laca. El polímero de ácido maleico se preparó utilizando los ingredientes mostrados en la Tabla 40.

TABLA 40

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> <u>(gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Polo(isobutileno-alt-anhídrido maleico) ³⁵	200,00
<u>Carga 2</u>	M-pirol	400,00
<u>Carga 3</u>	DiH2O	54,00
³⁴ Pm aprox. 60.000, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI		

Las Cargas 1 y 2 se mezclaron hasta que se disolvieron completamente. Después se añadió la Carga 3 y la mezcla se calentó a 90°C y se mantuvo durante 7 horas. El reactor se enfrió después a 25°C. Los sólidos del polímero resultante fueron el 45,6% determinado a 110°C durante una hora. La resina tenía un índice de acidez 115,35.

Se formuló una capa de laca mezclando sucesivamente cada componente de la Tabla 41 con agitación.

ES 2 283 750 T3

TABLA 41

5	Materiales	Ejemplo X	Ejemplo Y
	Metil N-Amil Cetona	25	
10	Acetato de Butil Eter de Dietilen Glicol	5,0	
	Alcohol N-Amílico	4,1	
15	Metanol		32,0
	Resina Acrílica GMA ³⁵	87,89	86,1
20	Agente de Entrecruzamiento con Funcionalidad Acido ³⁶	63,69	
25	Poli(isobutileno-alt ácido maleico)		97,84
30	³⁵ 50% metacrilato de glicidilo, 0,2% metacrilato de metilo, 7% estireno, 2,0% difenil-2,4; metil-4; penteno-1, 40,8% n-metacrilato de butilo, 66% sólidos en esencias minerales inodoras /Aromatic 100/acetato de metiléter de propilenglicol 8/74/18 p/p.		
35	³⁶ anhídrido metilhexahidroftálico/pentaeritritol 83/17 p/p, 68% de sólidos en n-propanol/propionato de n-amilo 51/49 p/p.		
40			

El sustrato de ensayo fueron paneles de acero laminado en frío ACT de 10,16 cm x 30,48 cm (4" x 12") asequible como APR28215 de ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI. Las composiciones de revestimiento transparentes de los ejemplos X y Y se aplicaron a los paneles a temperatura ambiente utilizando Wet Film Applicator de 8 vías, #14 asequible de Paul N. Gardner Company, Inc. Se buscó que el grosor de la película seca fuera de aproximadamente 30 micrómetros, 1.6 mils. Los paneles preparados a partir de cada revestimiento se cocieron durante 30 minutos a 141°C.

Se utilizó la resistencia al frotamiento con disolvente MEC, como se ha descrito en el ejemplo 18 para evaluar el curado de la pintura. Los resultados se muestran en la Tabla 42.

TABLA 42

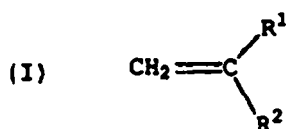
55		Comparativo X	Ejemplo Y
	Frotes dobles con MEC	20	1

Los resultados muestran los resultados generalmente inferiores que son encontrados cuando se utiliza un monómero aceptor ácido difuncional, tal como ácido maleico como co-monómero con monómeros aceptores de tipo isobutileno y se formulan en un sistema para capas de laca.

La presente invención ha sido descrita con referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles sean considerados como limitaciones del alcance de la invención excepto en tanto que y hasta el punto que están incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición copolimérica preparada copolimerizando monómeros etilénicamente insaturados mediante polimerización por radicales libres en un entorno sustancialmente libre de metales de transición, ácidos de Lewis, monómeros de tipo maleato y monómeros de tipo fumarato, dando como resultado un copolímero que comprende al menos el 30% en moles de segmentos que comprenden restos alternantes derivados de un monómero donador y un monómero aceptor, donde al menos el 15% en moles del copolímero comprende un monómero donador que tiene la siguiente estructura (I):

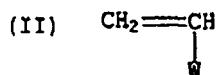


donde R^1 es alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, R^2 se selecciona del grupo que consiste en metilo, alquilo C_1 a C_{20} lineal, cíclico o ramificado, alqueno, arilo, alcarilo y aralquilo, y al menos el 15% en moles del copolímero comprende un monómero aceptor etilénicamente insaturado.

2. La composición copolimérica de la reivindicación 1, donde el monómero donador es uno o más seleccionado del grupo que consiste en isobutileno, diisobutileno, dipenteno, isoprenol y sus mezclas opcionalmente combinado con estireno, estirenos sustituidos, metilestireno, estirenos sustituidos, éteres vinílicos y vinilpiridina.

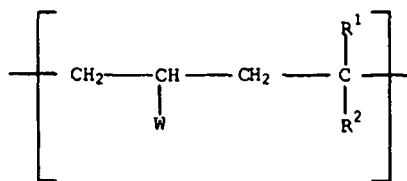
3. La composición copolimérica de la reivindicación 1, donde el grupo R^2 del monómero donador de estructura I incluye uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, epoxi, ácido carboxílico, éter, carbamato, y amida.

4. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el monómero aceptor etilénicamente insaturado comprende uno o más descritos por la estructura (II):



donde W se selecciona del grupo que consiste en $-\text{CN}$, $-\text{X}$, y $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$, donde Y se selecciona del grupo que consiste en $-\text{NR}^3_2$, $-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$, y $-\text{OR}^4$, R^3 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, y alquilol C_1 a C_{20} lineal o ramificado, R^4 se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, alquilol, arilo, alcarilo y aralquilo, fluoroalquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical siloxano, un radical polisiloxano, un radical alquilsiloxano, un radical trimetilsililsiloxano etoxilado y un radical trimetilsililsiloxano propoxilado, R^5 es un grupo conector alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, y X es un haluro.

5. La composición copolimérica de la reivindicación 4, que comprende un copolímero que consta de al menos el 30% en moles de restos que tienen la siguiente estructura alternante:



6. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el monómero aceptor etilénicamente insaturado es uno o más monómeros acrílicos.

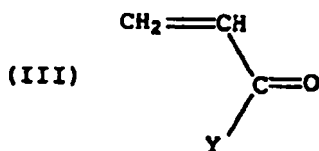
7. La composición copolimérica de la reivindicación 6, que comprende un copolímero que consta de al menos el 50% en moles de segmentos que comprenden restos alternantes derivados de un monómero donador seleccionado del grupo que consiste en isobutileno, diisobutileno, dipenteno, isoprenol y sus mezclas, y un monómero aceptor acrílico.

ES 2 283 750 T3

8. La composición copolimérica de la reivindicación 7, donde el copolímero comprende hasta el 10% en moles de monómeros donadores seleccionados del grupo que consiste en estireno, estirenos sustituidos, metilestireno, éteres vinílicos, vinilpiridina, y sus mezclas.

9. La composición copolimérica de la reivindicación 7, donde el copolímero comprende adicionalmente hasta el 25% en moles de acrilonitrilo.

10. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, por la cual los monómeros acrílicos son descritos por la estructura (III):

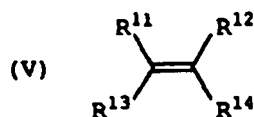


donde Y se selecciona del grupo que consiste en $-\text{NR}^3_2-\text{O}-\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}^3_2$, y $-\text{OR}^4$, R^3 se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, y alquilol C_1 a C_{20} lineal o ramificado, R^4 se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, alquilol, arilo y aralquilo, fluoroalquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical siloxano, un radical polisiloxano, un radical alquilsiloxano, un radical trimetilsililsiloxano etoxilado y un radical trimetilsililsiloxano propoxilado, y R^5 es un grupo conector alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado.

11. La composición copolimérica de la reivindicación 10, donde el monómero aceptor etilénicamente insaturado es uno o más seleccionados del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, clorotrifluoroetileno, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-etilhexilo y n-butoximetilacrilamida.

12. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones 4 y 10, donde Y incluye al menos un grupo funcional de uno o más seleccionados del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolina, acetoacetato, isocianato, carbamato, amina, sal de amina, amina cuaternarizada, tioéter, sulfuro, sal de sulfonio, y fosfato.

13. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el copolímero comprende uno o más restos derivados de otros monómeros etilénicamente insaturados de fórmula general V:



donde R^{11} , R^{12} , y R^{14} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, CF_3 , alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alqueno lineal o alquilo lineal o ramificado insaturado de 2 a 10 átomos de carbono, alqueno lineal o ramificado insaturado de 2 a 6 átomos de carbono sustituido con un halógeno, cicloalquilo C_3 - C_8 , heterociclilo y fenilo, R^{13} se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo C_1 - C_6 , COOR^{15} , donde R^{15} se selecciona del grupo que consiste en H, un metal alcalino, un grupo alquilo C_1 a C_6 , glicidilo y arilo.

14. La composición copolimérica de la reivindicación 13, donde los otros monómeros etilénicamente insaturados son uno o más seleccionados del grupo que consiste en monómeros metacrílicos y monómeros alílicos.

15. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el copolímero tiene un peso molecular de 250 a 100.000.

16. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el copolímero tiene un índice de polidispersidad de menos de 4.

17. La composición copolimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde las unidades estructurales alternantes comprenden al menos el 50% en moles del copolímero.

18. Una composición termoendurecible que comprende:

(a) un primer reaccionante que comprende grupos funcionales;

ES 2 283 750 T3

(b) un agente de entrecruzamiento que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del primer reaccionante en (a); y

(c) un agente de control del flujo copolimérico que comprende un copolímero como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 7-9 y las reivindicaciones 10 a 14 considerando que dependen de cualquiera de las reivindicaciones 7-9.

19. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde el monómero aceptor etilénicamente insaturado definido para el agente de control del flujo copolimérico es uno o más seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilatos de perfluoroalquiletilo donde el grupo perfluoroalquilo contiene 4-20 átomos de carbono, bencil éter acrilatos de un alcohol C₉-C₁₀ parcialmente fluorado, ésteres acrilato de un alcohol C₉-C₁₀ parcialmente fluorado, radicales polidimetilsiloxano terminados con acriloxialquilo, acriloxialquiltris(trimetilsiloxi-silanos), poli(óxido de etileno) terminado con acriloxialquiltrimetilsiloxi, clorotrifluoroetileno, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-etilhexilo, y n-butoximetilacrilamida.

20. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde dicho copolímero tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 20.000.

21. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde dicho agente de control del flujo copolimérico está presente en una cantidad de 0,01 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, basándose en peso total de sólidos de resina de dicha composición de revestimiento.

22. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde dicha composición termoendurecible es un líquido.

23. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde dicha composición termoendurecible es un sólido en forma particulada.

24. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde los grupos funcionales del primer reaccionante (a) se seleccionan del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolina, acetoacetato, isocianato, metilol, éter de metilol y carbamato, y los grupos funcionales de agente de entrecruzamiento (b) se pueden hacer reaccionar con los del primer reaccionante (a), y se seleccionan del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato protegido terminalmente, amina, metilol, éter de metilol, y beta-hidroxialquilamida.

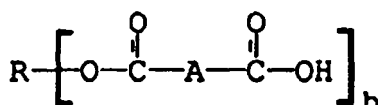
25. La composición termoendurecible de la reivindicación 24, donde dicho primer reaccionante se selecciona entre polímeros con funcionalidad ácido carboxílico, y dicho agente de entrecruzamiento es un agente de entrecruzamiento con funcionalidad beta-hidroxialquilamida.

26. La composición termoendurecible de la reivindicación 24, donde dicho primer reaccionante se selecciona entre polímeros con funcionalidad hidroxilo, y dicho agente de entrecruzamiento es un agente de entrecruzamiento con funcionalidad isocianato protegido terminalmente.

27. La composición termoendurecible de la reivindicación 24, donde dicho primer reaccionante se selecciona entre poliésteres con funcionalidad ácida y dicho agente de entrecruzamiento se selecciona entre isocianuratos de glicidilo y bisfenol A epóxidos.

28. La composición termoendurecible de la reivindicación 24, donde dicho primer reaccionante se selecciona entre polímeros con funcionalidad epóxido y dicho agente de entrecruzamiento es un agente de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico.

29. La composición termoendurecible de la reivindicación 28, donde dicho primer reaccionante es un polímero acrílico o metacrílico con funcionalidad epoxi, y dicho agente de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido dodecanodioico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido 1,6-hexanodioico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido aconítico, agentes de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico representados por la siguiente fórmula general:



donde R es el resto de un poliol, A es un grupo conector divalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y b es un entero de 2 a 10, y mezclas de tales agentes de entrecruzamiento con funcionalidad ácido carboxílico.

30. La composición termoendurecible de la reivindicación 29, donde dicho poliol del que deriva R se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, di(etilenglicol), trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano y dipentaeritritol, A se selecciona del grupo que consiste en 1,2-ciclohexileno y 4-metil-1,2-ciclohexileno, y b es un entero de 2 a 6.

31. La composición termoendurecible de la reivindicación 18, donde dicha composición termoendurecible incluye una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa (a), (b), y (c).

32. A método para revestir un sustrato que comprende:

(A) la aplicación de una composición termoendurecible según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 30 al sustrato,

(B) la coalescencia de dicha composición termoendurecible para formar una película sustancialmente continua, y

(C) el curado de la composición termoendurecible.

33. Un sustrato revestido mediante el método de la reivindicación 32.

34. A método de revestimiento electrolítico de un sustrato conductor que sirve como un electrodo de un circuito eléctrico que comprende dicho electrodo y un contraelectrodo, estando dicho electrodo y contraelectrodo sumergidos en una composición de revestimiento electrolítico acuosa, que comprende hacer pasar corriente eléctrica entre dicho electrodo y contraelectrodo para causar el depósito de la composición de revestimiento electrolítico sobre el sustrato en forma de una película sustancialmente continua, comprendiendo la composición de revestimiento electrolítico acuoso:

(a) un polímero no gelificado que contiene uno o más grupos hidrógeno activos y uno o más grupos salinos o grupos que se puede convertir en grupos salinos,

(b) un agente de curado que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales de (a); y

(c) un agente de control del flujo copolimérico que comprende un copolímero como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 7 y las reivindicaciones 10 y 19 considerando que dependen de la reivindicación 7.

35. El método de la reivindicación 34, donde los grupos funcionales del copolímero no gelificado son hidroxilo y los grupos funcionales del agente de curado (b) son un poliisocianato protegido terminalmente, donde el grupo de protección terminal del agente de entrecruzamiento de poliisocianato protegido terminalmente se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad hidroxilo, 1H-azoles, lactamas, cetoximas, y sus mezclas.

36. El método de la reivindicación 35, donde el grupo de protección terminal se selecciona del grupo que consiste en fenol, benzoato de p-hidroximetilo, 1H-1,2,4-triazol, 1H-2,5-dimetilpirazol, oxima de 2-propanona, oxima de 2-butanona, oxima de ciclohexanona, e-caprolactama, y sus mezclas.

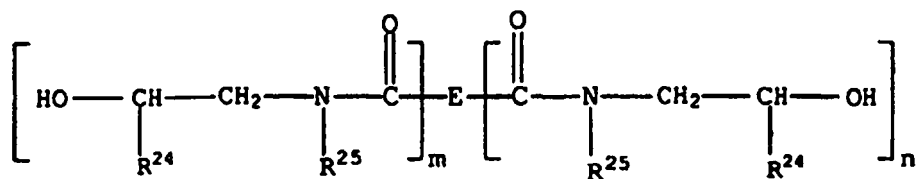
37. El método de la reivindicación 36, donde el poliisocianato de dicho agente de curado de poliisocianato protegido terminalmente se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de α,α' -xilileno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, diisocianato-diciclohexilmetano, dímeros de dichos poliisocianatos, trímeros de dichos poliisocianatos, y sus mezclas.

38. El método de la reivindicación 35, donde el agente de curado de poliisocianato protegido terminalmente está presente en una cantidad de 1 a 45 por ciento en peso, basándose en peso total de sólidos de resina, y el copolímero con funcionalidad hidroxilo está presente en una cantidad de 55 a 99 por ciento en peso, basándose en el peso total de sólidos de resina.

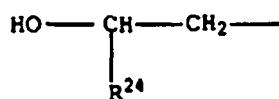
39. El método de la reivindicación 34, donde los grupos hidrógeno activos del copolímero no gelificado de (a) son grupos con funcionalidad ácido carboxílico y el agente de curado (b) es un compuesto de beta-hidroxialquilamida.

40. El método de la reivindicación 39, donde la composición de revestimiento electrolítico comprende adicionalmente una segunda sustancia con funcionalidad ácido policarboxílico seleccionada del grupo que consiste en ácidos carboxílicos alifáticos C_4 a C_{20} , polianhídridos poliméricos, poliésteres, poliuretanos, y sus mezclas.

41. El método de la reivindicación 39, donde la beta-hidroxi alquilamida está representada por la siguiente fórmula:



donde R^{24} es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, R^{25} es H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ o



para la cual R^{24} se describe como antes, E es un enlace químico o un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de radicales hidrocarbonados saturados, insaturados, o aromáticos incluyendo radicales hidrocarbonados sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, m es 1 o 2, n es de 0 a 2, y m+n es al menos 2.

42. El método de la reivindicación 34, donde el grupo salino de (a) es aniónico o catiónico.

43. El método de la reivindicación 34, donde el grupo salino de (a) es catiónico y se selecciona del grupo que consiste en sal de amina, amonio cuaternario, y sulfonio ternario.

44. El método de la reivindicación 34, donde el grupo salino está derivado de al menos un monómero que contiene grupos epoxi que después de la polimerización se ha hecho reaccionar con posterioridad con una sal de amina o una amina y ácido.

45. Un sustrato revestido utilizando el método de cualquiera de las reivindicaciones 34-44.