



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 356**

51 Int. Cl.:
C08F 214/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04717093 .1**

86 Fecha de presentación : **04.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1599516**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54

Título: **Resina sólida de copolímero cloruro de vinilo-éster vinílico modificada con epóxido.**

30

Prioridad: **06.03.2003 DE 103 09 857**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73

Titular/es:
**Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG.
Johannes-Hess-Strasse 24
84489 Burghausen, DE
Vinnolit GmbH & Co. KG.**

72

Inventor/es: **Kaiser, Stephan y
Weber, Karl**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 270 356 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resina sólida de copolímero cloruro de vinilo-éster vinílico modificada con epóxido.

La invención se refiere a un proceso para la producción de resinas sólidas de copolímeros cloruro de vinilo-ésteres vinílicos modificadas con epóxido.

Copolímeros de cloruro de vinilo que contienen grupos epoxi se emplean como agentes aglutinantes en barnices. Debe resaltarse el empleo en barnices de termosellado, por ejemplo para revestimiento del aluminio. Están establecidos copolímeros cloruro de vinilo-acetato de vinilo que contienen epóxido que, sin embargo, solamente pueden obtenerse como soluciones, por ejemplo en tolueno y/o metiletilcetona. Esto tiene para el usuario el inconveniente que con relación a la elección del disolvente que puede emplear para la aplicación de la resina de barniz, se ve muy limitado, a saber en cuanto al disolvente en el que se suministra la resina de barniz, o disolventes compatibles con ella.

Ante este panorama, la invención se propuso como objetivo proporcionar copolímeros cloruro de vinilo-éster vinílico modificados con epóxido, en forma de sus resinas sólidas.

Objeto de la invención es un proceso para la producción de copolímeros cloruro de vinilo-éster vinílico modificados con epóxido, en forma de sus resinas sólidas que pueden obtenerse por polimerización acuosa iniciada por radicales de una mezcla que contiene

a) 50 a 90% en peso de cloruro de vinilo,

b) 5 a 25% en peso de monómeros vinílicos que contienen epóxido, y

c) 5 a 25% en peso de uno o más ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 18 átomos C,

d) 0 a 40% en peso de otros comonómeros copolimerizables con a), b) y c), sumándose los datos en porcentaje en peso para dar 100% en peso,

y secado subsiguiente de las dispersiones acuosas obtenidas de este modo, caracterizado porque la polimerización se realiza por medio de polimerización en suspensión en presencia de reguladores del grupo de los aldehídos.

Preferiblemente se copolimeriza 70 a 90% en peso, de modo particularmente preferible 75 a 85% en peso de cloruro de vinilo.

Monómeros vinílicos b) que contienen epóxido apropiados son por ejemplo metacrilato de metilglicidilo, acrilato de metilglicidilo, alilglicidiléter, alilfenolglicidiléter y metacrilato de glicidilo. Se prefiere metacrilato de glicidilo (GMA). Preferiblemente se copolimeriza 5 a 15% en peso, de modo particularmente preferible 8 a 15% en peso de monómeros vinílicos b) que contienen epóxido, particularmente metacrilato de glicidilo.

Monómeros de ésteres vinílicos c) preferidos son los de ácidos carboxílicos con 1 a 12 átomos C. Se prefieren particularmente acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y viniléteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en α que tienen 9 a 13 átomos C, por ejemplo VeoVa9[®] o VeoVa10[®] (nombres comerciales de la firma Shell). En la mayoría de los casos se prefiere acetato de vinilo. Preferiblemente se copolimeriza 5 a 15% en peso de los monómeros c) de ésteres

vinílicos, particularmente acetato de vinilo.

Otros comonómeros d) copolimerizables apropiados son uno o más monómeros etilénicamente insaturados del grupo que comprende ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes ramificados o no ramificados o dioles con 1 a 18 átomos C, ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados y sus anhídridos.

Monómeros preferidos del grupo de los ésteres del ácido acrílico o ésteres del ácido metacrílico son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos C. Ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico particularmente preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, y acrilato de 2-etilhexilo. En la mayoría de los casos se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplos de ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados apropiados así como sus anhídridos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico y anhídrido maleico.

La polimerización iniciada por radicales se realiza mediante polimerización en suspensión. La temperatura de polimerización es por lo general 20°C a 80°C. La iniciación de la polimerización puede realizarse con los iniciadores habituales solubles en agua o solubles en monómero o combinaciones redox-iniciador. Ejemplos de iniciadores solubles en agua son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico. Ejemplos de iniciadores solubles en monómero son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoylo y peroxipivalato de terc-butilo. Los iniciadores mencionados se emplean por regla general en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5% en peso, referido en todos los casos al peso total de los monómeros.

En la polimerización en suspensión, se polimeriza en agua en presencia de sustancias tensioactivas tales como coloides protectores y/o emulsionantes. Coloides protectores apropiados son por ejemplo poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados y éteres de celulosa. Emulsionantes apropiados son tanto emulsionantes aniónicos como catiónicos e incluso emulsionantes no iónicos, por ejemplo agentes tensioactivos aniónicos tales como alquilsulfatos con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos C, alquil- o alquilarilsulfonatos con 8 a 18 átomos C, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o alquilfenoles, o agentes tensioactivos no iónicos tales como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres que tienen hasta 60 unidades óxido de etileno u óxido de propileno.

Para la mejora de la estabilidad térmica de las resinas sólidas puede añadirse opcionalmente durante o después de la polimerización 0,001 a 0,1% en peso, preferiblemente 0,005 a 0,05% en peso de ácido ascórbico y/o ácido isoascórbico, referido en todos los casos al peso total de los comonómeros. Se emplea preferiblemente ácido ascórbico. La adición se realiza con preferencia después de la terminación de la dosificación de los monómeros así como antes, durante o después de la separación de los monómeros

residuales. En la mayoría de los casos se prefiere la forma de realización en la cual se añade ácido cítrico adicionalmente al ácido ascórbico y/o ácido isoascórbico. La cantidad de ácido cítrico es 0,001 a 0,1% en peso, preferiblemente 0,005 a 0,05% en peso, referida en todos los casos al peso total de los comonomeros.

Para el control del peso molecular se añaden durante la polimerización sustancias reguladoras. Los reguladores se emplean en cantidades comprendidas entre 0,02 y 10,0% en peso, referidas a los monómeros a polimerizar, y se dosifican por separado o incluso mezclados previamente con los componentes de la reacción. Reguladores apropiados son aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído e isobutilaldehído.

Preferiblemente se polimeriza en presencia de aldehído propiónico. El aldehído propiónico tiene frente a otros reguladores, como por ejemplo tricloroetileno, la ventaja de que con cantidades menores se obtiene ya un efecto regulador. El mismo se añade preferiblemente, dependiendo del peso molecular deseado, en una cantidad de 0,02 a 5% en peso referida a monómero.

Los monómeros pueden dosificarse totalmente, o cargarse inicialmente en parte y dosificarse el resto después del comienzo de la polimerización. Las dosificaciones pueden realizarse por separado (espacial y temporalmente) o los componentes a dosificar pueden dosificarse previamente emulsionados en su totalidad o parcialmente. Una vez terminada la polimerización puede, para la separación de los monómeros residuales, realizarse una post-polimerización aplicando métodos conocidos, por ejemplo por post-polimerización iniciada con catalizadores rédox. Los monómeros residuales volátiles pueden eliminarse también por destilación, preferiblemente a presión reducida, y opcionalmente haciendo pasar a su través o por encima de la superficie gases inertes de barrido tales como aire, nitrógeno, o vapor de agua.

Los copolímeros cloruro de vinilo-éster vinílico modificados con epóxido pueden aislarse a partir de la dispersión acuosa mediante procesos habituales por precipitación, filtración y secado consiguiente, o por decantación y secado subsiguiente, en forma de la resina sólida. El secado puede realizarse de modo conocido por los expertos, por ejemplo en un secador de

tambor, en un tubo de corriente, en lecho fluido, o en un secador de ciclón.

Los copolímeros cloruro de vinilo-éster vinílico modificados con epóxido se caracterizan por estabilidad elevada a la formación de bloques a 180°C, y por una alta estabilidad química frente a disolventes, ácidos y bases.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustración adicional de la invención.

Ejemplo 1:

Según el proceso de la polimerización en suspensión se preparó un copolímero con 82% en peso de cloruro de vinilo, 9% en peso de acetato de vinilo, y 9% en peso de metacrilato de glicidilo, cargando los comonomeros inicialmente en su totalidad antes del comienzo de la polimerización. Una vez terminada la polimerización, se expandió la mezcla de reacción a la presión atmosférica, y se añadió 0,05% en peso de ácido ascórbico. A continuación se realizó la eliminación de los monómeros, se filtró el copolímero, se lavó y se secó. Se obtuvo un polvo blanco que fluía libremente.

Ejemplo 2

Según el proceso de la polimerización en emulsión se preparó un copolímero constituido por 82% en peso de cloruro de vinilo, 9% en peso de acetato de vinilo y 9% en peso de metacrilato de glicidilo. Al final de la reacción se expandió a la presión atmosférica, y se añadieron a la mezcla de reacción 0,02% en peso de ácido ascórbico y 0,0025% en peso de ácido cítrico, referido en todos los casos al peso total de los comonomeros y en cada caso como solución acuosa al 10%. A continuación se realizó la eliminación de los monómeros, y el copolímero se precipitó, filtró, lavó y secó. Se obtuvo un polvo blanco que fluía libremente.

Ejemplo 3

Se procedió análogamente al Ejemplo 2, con la diferencia de que la polimerización se efectuó en presencia de 2% en peso de aldehído propiónico, referido a los monómeros totales.

Una solución al 20% en peso de copolímero en metil-etilcetona exhibía una viscosidad en solución menor que el producto del Ejemplo 3, y se mantenía incluso después de un tiempo de almacenamiento de una semana a 60°C totalmente incolora.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de copolímeros cloruro de vinilo-éster vinílico modificados con epóxido, en forma de sus resinas sólidas que pueden obtenerse por polimerización acuosa iniciada por radicales de una mezcla que contiene

a) 50 a 90% en peso de cloruro de vinilo,

b) 5 a 25% en peso de monómeros vinílicos que contienen epóxido, y

c) 5 a 25% en peso de uno o más ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 18 átomos C,

d) 0 a 40% en peso de otros comonómeros copolimerizables con a), b) y c), sumándose los datos en porcentaje en peso para dar 100% en peso,

y secado subsiguiente de las dispersiones acuosas obtenidas de este modo, **caracterizado** porque la polimerización se realiza por medio de polimerización en suspensión en presencia de reguladores del grupo de los aldehídos.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque están contenidos 5 a 15% en peso de monómeros vinílicos que contienen epóxido.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como comonómeros b) se copolimerizan uno o más monómeros vinílicos que contienen epóxido del grupo que comprende metacrilato de metilglicidilo, acrilato de metilglicidilo, alilglicidiléter, alilfenolglicidiléter, y metacrilato de glicidilo.

diléter, alilfenolglicidiléter, y metacrilato de glicidilo.

4. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque como comonómeros c) se copolimerizan uno o más ésteres vinílicos del grupo que comprende acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y viniléteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en α que tienen 9 a 13 átomos C, opcionalmente en combinación con uno o más comonómeros del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico y anhídrido maleico.

5. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque durante o después de la polimerización se añaden 0,001 a 0,1% en peso de ácido ascórbico y/o ácido isoascórbico, referido al peso total de los comonómeros, y se añade opcionalmente, además de ácido ascórbico y/o ácido isoascórbico, ácido cítrico en una cantidad de 0,001 a 0,1% en peso, referida al peso total de los comonómeros,.

6. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se polimeriza en presencia de 0,02 a 10% en peso de sustancias reguladoras, referido a los monómeros a polimerizar.

7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se polimeriza en presencia de aldehído propiónico.