



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 466**

51 Int. Cl.:  
**C08F 18/04** (2006.01)  
**C08F 20/10** (2006.01)  
**C08J 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08852984 .7**  
96 Fecha de presentación : **10.11.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2222727**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54

Título: **Producción de soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos.**

30 Prioridad: **21.11.2007 DE 10 2007 047 837**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.06.2011**

73 Titular/es: **WACKER CHEMIE AG.**  
**Hanns-Seidel-Platz 4**  
**81737 München, DE**

72 Inventor/es: **Köhler, Thomas**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 361 466 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

Producción de soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos.

La invención se refiere a procesos para la producción de soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos.

5 Los polímeros vinílicos se obtienen por polimerización iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados y se encuentran en la mayoría de los casos en forma sólida a la temperatura ambiente. Sin embargo, en muchas aplicaciones se necesitan polímeros vinílicos en forma de soluciones en monómeros líquidos polimerizables (monómeros reactivos), como por ejemplo estireno. Los polímeros vinílicos sólidos deben por consiguiente ponerse en primer lugar en la forma de aplicación apropiada, lo que puede realizarse por ejemplo por disolución en monómeros reactivos, como se describe por ejemplo en DE-A 102006012200 o en DE-A 102006019686. Para la disolución, los polímeros vinílicos sólidos se dosifican habitualmente en forma de polvo o como granulado en los monómeros reactivos. La disolución representa por tanto una operación separada y costosa, para la cual es necesario el equipo correspondiente. Adicionalmente, deben tomarse medidas de precaución para evitación de explosiones por polvo.

15 Como alternativa, los polímeros vinílicos sólidos pueden también fundirse y dosificarse en los monómeros reactivos en estado fundido. Este procedimiento es también complicado desde el punto de vista de los aparatos, dado que es necesario un equipo correspondiente, por ejemplo una unidad de fusión y un depósito de solución. Asimismo, debe procurarse que los monómeros reactivos no se calienten tanto por la incorporación de la masa fundida de polímero que se produzca una polimerización iniciada térmicamente, lo que implica riesgos masivos en cuanto a técnica de seguridad y puede conducir adicionalmente a que la mezcla de reacción total tenga que evacuarse como desecho.

20 Problemas particulares presenta la producción de soluciones correspondientes de polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea relativamente bajas (p.ej.  $T_g \leq 35^\circ\text{C}$ ). De hecho, los polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea  $T_g$  relativamente bajas tienden a aglutinarse o pegarse a la temperatura ambiente y pueden obtenerse sólo por enfriamiento o incorporación de aditivos antiadherencia en forma de polvo o granulado. Los polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea  $T_g$  relativamente bajas están disponibles por consiguiente en el mercado por regla general en forma de bloques (p.ej. en bloques de hasta 25 kg). Sin embargo, la producción de soluciones por disolución de tales bloques consume mucho tiempo debido a la pequeña superficie de los bloques en comparación con los polvos o granulados correspondientes, y requiere equipo de disolución de grandes dimensiones y estabilidad mecánica elevada. Una trituración de los bloques es difícil en la práctica, debido a la tenacidad de los polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea  $T_g$  relativamente bajas. En el caso de la fusión de los polímeros vinílicos con temperatura de transición vítrea  $T_g$  relativamente bajas y dosificación de la masa fundida caliente en el monómero reactivo se presentan también los problemas arriba descritos. El empleo de polímeros vinílicos en forma de bloques no es flexible tampoco en lo que respecta al tamaño de la mezcla y está asociado con problemas preparativos considerables.

Persistía por tanto la finalidad de proporcionar procesos para la producción de soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos, que no presenten los inconvenientes arriba descritos.

35 Objeto de la invención son procesos para la producción de soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos por:

a) polimerización iniciada por radicales según procesos de polimerización en masa, en suspensión o en solución de uno o más monómeros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que comprende ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico, y opcionalmente

40 uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales, y a continuación

b) opcionalmente, eliminación por destilación de los componentes volátiles y

c) opcionalmente, adición de uno o más disolventes inertes,

d) mezcladura con uno o más monómeros reactivos, y

e) eliminación por destilación de los disolventes inertes, caracterizado porque

45 los polímeros vinílicos se encuentran en todos los pasos de proceso, es decir antes y durante de la mezcladura con los monómeros reactivos en una forma capaz de fluir.

50 Es esencial que los polímeros vinílicos en ninguno de los pasos de proceso a) hasta e), es decir ni antes ni durante la mezcladura con los monómeros reactivos se aislen entretanto en estado sólido, lo que significa de acuerdo con la invención, que los polímeros vinílicos en la totalidad de los pasos de proceso, es decir antes y durante la mezcladura con los monómeros reactivos se encuentren en una forma capaz de fluir.

Los polímeros vinílicos en forma capaz de fluir tienen preferiblemente viscosidades de  $\leq 10.000.000$  Pa-s, de modo particularmente preferible de  $\leq 5.000.000$  Pa-s y muy preferiblemente de  $\leq 1.000.000$  Pa-s (determinación con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva en el paso de proceso correspondiente).

Los polímeros vinílicos se obtienen opcionalmente por calentamiento y/o por adición de un disolvente inerte o de una mezcla de disolventes inertes en una forma capaz de fluir.

Para la producción de los polímeros vinílicos por polimerización se emplean preferiblemente uno o más ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 18 átomos C. Ésteres vinílicos particularmente preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en  $\alpha$  con 5 a 13 átomos C, por ejemplo pivalato de vinilo, VeoVa 9® o VeoVa 10® (nombres comerciales de la firma Hexion). El más preferido es acetato de vinilo.

Ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico preferidos son ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos C. Ejemplos de ésteres de ácido acrílico preferidos o ésteres de ácido metacrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, metacrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de norbornilo, acrilato de isobornilo, y acrilato de estearilo. Son particularmente preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-, iso- y t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo.

Como otros monómeros etilénicamente insaturados pueden seleccionarse uno o más monómeros del grupo que comprende vinilaromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo. La proporción de los monómeros etilénicamente insaturados del último grupo mencionado en los polímeros vinílicos es preferiblemente 0 a 60% en peso, de modo particularmente preferido 10 a 50% en peso y en el caso más preferido 20 a 40% en peso, referido en todos los casos al peso total de los monómeros para la producción de los polímeros vinílicos.

Dienos preferidos son 1,3-butadieno e isopreno. Ejemplos de olefinas copolimerizables son etileno y propileno. Como vinilaromáticos pueden copolimerizarse estireno y viniltolueno. Del grupo de los halogenuros de vinilo se emplean habitualmente cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno o fluoruro de vinilo, preferiblemente cloruro de vinilo.

Otros monómeros etilénicamente insaturados apropiados son también monómeros etilénicamente insaturados con grupos funcionales, como por ejemplo grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. En este contexto se prefieren epóxidos etilénicamente insaturados, ácidos mono- y dicarboxílicos, sulfonatos y fosfonatos con 1 a 20 átomos C, de modo particularmente preferible 1 a 10 átomos C, que pueden tener configuración lineal o ramificada, de cadena abierta o cíclica. Los más preferidos son en este contexto epóxidos etilénicamente insaturados y ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de epóxidos etilénicamente insaturados preferidos son acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo (GMA) o alilglicidiléter. Se prefieren particularmente acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, y en especial metacrilato de glicidilo.

Ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido fumárico. Un ejemplo de un sulfonato etilénicamente insaturado preferido es sulfonato de vinilo. Un ejemplo de un fosfonato etilénicamente insaturado preferido es fosfonato de vinilo.

Los monómeros etilénicamente insaturados con grupos funcionales se emplean por regla general en una proporción de 0 a 20% en peso, preferiblemente en una proporción de 0,1% en peso a 15% en peso, de modo particularmente preferido en una proporción de 0,1% en peso a 10% en peso y muy preferiblemente en una proporción de 0,5 a 5%, referido en todos los casos al peso total de los monómeros para la producción de los polímeros vinílicos.

Ejemplos de polímeros vinílicos apropiados son homopolímeros de ésteres vinílicos y copolímeros de varios ésteres vinílicos y copolímeros de uno o más ésteres vinílicos y uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Se prefieren polímeros vinílicos basados en acetato de vinilo y opcionalmente uno o más monómeros adicionales seleccionados del grupo que comprende laurato de vinilo, acrilato de butilo, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido crotónico y etileno.

Ejemplos de homo- y copolímeros vinílicos apropiados son homopolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo y etileno, copolímeros de acetato de vinilo con uno o más ésteres vinílicos adicionales y opcionalmente etileno, copolímeros de acetato de vinilo y uno o más ésteres de ácido acrílico y opcionalmente etileno, copolímeros de acetato de vinilo con uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y opcionalmente etileno, copolímeros de acetato de vinilo con uno o más ésteres vinílicos adicionales y uno o más ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y opcionalmente etileno, copolímeros de acetato de vinilo con uno o más ésteres vinílicos adicionales y uno o más ésteres de ácido acrílico y opcionalmente etileno. Se prefieren homopolímeros de acetato de vinilo; copolímeros de acetato de vinilo con 1 a 50% en peso de uno o más ésteres vinílicos con 1 a 12 átomos de carbono en el resto de ácido carboxílico como propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en  $\alpha$  con 5 a 13 átomos C como VeoVa 9®, VeoVa 10®, VeoVa 11®; copolímeros de acetato de vinilo y preferiblemente 1 a 60% en peso de ésteres de ácido acrílico con alcoholes no ramificados o ramificados que tienen 1 a 15 átomos C, particularmente acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; copolímeros de acetato de vinilo y 0,1 a 10% en peso de monómeros etilénica-

mente insaturados con grupos ácidos carboxílico y 1 a 15 átomos C, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido fumárico; se prefieren también copolímeros con 30 a 75% en peso de acetato de vinilo, 1 a 45% en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en  $\alpha$  con 5 a 13 átomos C y 0,1 a 10% en peso de monómeros etilénicamente insaturados con grupos ácido carboxílico y 1 a 15 átomos C, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido crotonico; copolímeros con 30 a 75% en peso de acetato de vinilo, 1 a 30% en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico ramificado en  $\alpha$  con 5 a 13 átomos C y 1 a 30% en peso de ésteres de ácido acrílico con alcoholes no ramificados o ramificados que tienen 1 a 15 átomos C, particularmente acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y copolímeros con 30 a 75% en peso de acetato de vinilo, y 0,1 a 10% en peso de monómeros etilénicamente insaturados con grupos ácido carboxílico, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido fumárico, y 1 a 15 átomos C, 1 a 45% en peso de ésteres de ácido acrílico con alcoholes no ramificados o ramificados que tienen 1 a 15 átomos C, particularmente acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; donde los datos en % en peso se suman para dar 100% en peso en todos los casos.

Como monómeros reactivos son apropiados los mismos monómeros, preferidos o particularmente preferidos, que son apropiados también en el caso de la polimerización para la producción de los polímeros vinílicos, de modo preferible o particularmente preferible. Monómeros reactivos preferidos muy particularmente son estireno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo y acrilato de butilo. El monómero reactivo más preferido es estireno.

Como monómeros reactivos son también apropiados monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados. Los monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados comprenden derivados de acrilato, que se emplean habitualmente en sistemas reticulables por UV. Ejemplos de monómeros polifuncionales etilénicamente insaturados son anhídrido del ácido (met)acrílico, (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol 400, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol, di(met)acrilato de glicerina-1,3, di(met)acrilato de diuretano o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

La producción de polímeros vinílicos se realiza según el proceso de polimerización en masa, en suspensión, o preferiblemente según el proceso de polimerización en solución. Los polímeros vinílicos pueden obtenerse también sometiendo los polímeros obtenidos por los procesos de polimerización mencionados a una o más transformaciones análogas a la polimerización, como son conocidas por los expertos, por ejemplo según EP-A 0506703.

Disolventes apropiados o componentes apropiados para las mezclas de disolventes inertes son por ejemplo alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Disolventes preferidos son alcoholes alifáticos monovalentes con 1 a 6 átomos C, como metanol, etanol, propanol o isopropanol; cetonas, como acetona, metiletilcetona, y metilisobutilcetona; ésteres como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo; éteres como dimetiléter, dietiléter, metiletiléter, y metilisobutiléter; aromáticos como benceno o tolueno; alifáticos como pentano, hexano, heptano o sus mezclas. Se prefieren particularmente metanol, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, acetato de metilo y acetato de etilo.

La temperatura de reacción para la polimerización asciende normalmente a 40°C hasta 180°C. Por regla general se polimeriza a reflujo. Preferiblemente se utiliza el enfriamiento por evaporación para la disipación del calor de reacción. La polimerización puede realizarse a la presión normal o bajo sobrepresión.

Como iniciadores pueden utilizarse por ejemplo peróxidos orgánicos o azocompuestos. Ejemplos de iniciadores apropiados son peróxidos de diacilo, como peróxido de dilauroilo, peroóxidos como peroóxido de t-butilo o peroóxido-2-etilhexanoato de t-butilo, o peroxodicarbonatos como peroxodicarbonato de dietilo. La cantidad de iniciador es por regla general de 0,01 a 5,0% en peso, referida al peso total de los monómeros. Los iniciadores pueden tanto cargarse inicialmente como dosificarse durante la reacción. En este contexto ha dado buen resultado cargar inicialmente una parte de la cantidad necesaria de iniciador, y dosificar el resto continuamente durante la reacción.

Para la producción de los polímeros puede trabajarse según un proceso por lotes, en el cual todos los componentes de la mezcla de polimerización se cargan inicialmente en el reactor, o según un proceso de semilotes, en el cual uno o varios componentes se cargan inicialmente y el resto se dosifican, o realizarse una polimerización continua, donde los componentes se dosifican durante la polimerización. Las dosificaciones pueden realizarse opcionalmente por separado (en el espacio y en el tiempo).

El ajuste del peso molecular puede realizarse de manera conocida por adición de moderadores, por el contenido de disolvente, por variación de la concentración de iniciador y por variación de la temperatura. Moderadores apropiados son por ejemplo alcoholes como metanol, etanol o isopropanol, aldehídos como acetaldehído, aldehído propiónico o aldehído butírico, moduladores que contienen azufre como tioles, tioácidos y tioésteres, mercaptosilanos, por ejemplo etilmercaptano, dodecilmercaptano, ácido tioacético, ácido mercaptopropiónico y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

A continuación de la producción de los polímeros vinílicos según los procesos arriba descritos se transforman los polímeros vinílicos en las soluciones correspondientes a la invención. Preferiblemente la mezcladura de los polímeros vinílicos con los monómeros reactivos se realiza inmediatamente a continuación de la producción de los polímeros vinílicos por polimerización.

La mezcla de los polímeros vinílicos con los monómeros reactivos se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura (intervalo de temperatura de mezcla) de 20 a 140°C, de modo particularmente preferible de 20 a 80°C y muy preferiblemente de 40 a 80°C.

Disolventes inertes apropiados o preferidos o componentes apropiados o preferidos para las mezclas de disolventes inertes son por ejemplo los mismos disolventes que son apropiados o preferidos como disolvente para la polimerización. Disolventes inertes particularmente preferidos son metanol, etanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, acetato de metilo y acetato de etilo.

Los polímeros vinílicos que se encuentran en forma capaz de fluir a una temperatura comprendida dentro del intervalo de temperaturas de mezcla, pueden emplearse sin adición de disolventes inertes para la mezcla con los monómeros reactivos. Los polímeros vinílicos que no están presentes en el intervalo de temperatura de mezcla en una forma capaz de fluir, pueden llevarse a una forma capaz de fluir por adición de un disolvente inerte o de una mezcla de disolventes inertes. En el caso de la adición de disolventes inertes, se emplea preferiblemente una cantidad lo más pequeña posible de disolventes inertes; de modo particularmente preferido se emplea exactamente tanta cantidad de disolventes inertes, que los polímeros vinílicos se encuentren en una forma capaz de fluir a la temperatura respectiva dentro del intervalo de temperatura de mezcla. El contenido de sólidos de los polímeros vinílicos en los disolventes inertes es preferiblemente 30 a 99% en peso, de modo particularmente preferible 50 a 99% en peso, muy preferiblemente 60 a 99% en peso, siendo el contenido de sólidos más preferible 70 a 95% en peso.

Los monómeros reactivos pueden emplearse para mezcla con los polímeros vinílicos como solución en uno o más disolventes inertes o en forma pura. Preferiblemente los monómeros reactivos se emplean en forma pura.

Cuando los polímeros vinílicos se producen según un proceso de polimerización en masa y se encuentran a la temperatura deseada dentro del intervalo de temperatura de mezcla en una forma capaz de fluir (variante  $\alpha$ ), los polímeros vinílicos se emplean luego preferiblemente sin adición de disolventes inertes para la mezcla con los monómeros reactivos. Sin embargo, los polímeros vinílicos obtenidos según el proceso de polimerización en masa pueden ponerse también por adición de un disolvente inerte o de una mezcla de disolventes inertes para cada temperatura discrecional dentro del intervalo de temperatura de mezcla en la forma capaz de fluir deseada (variante  $\beta$ ), antes de mezclar los mismos con los monómeros reactivos.

Si la polimerización se realiza para la preparación de los polímeros vinílicos según un proceso de polimerización en solución o suspensión en un disolvente o en una mezcla de disolventes, que son exclusivamente disolventes inertes, y los polímeros vinílicos se encuentran en este caso a una temperatura comprendida dentro del intervalo de mezcla en una forma capaz de fluir (variante  $\gamma$ ), entonces la mezcla puede realizarse con los monómeros reactivos inmediatamente a continuación de la polimerización. Sin embargo, preferiblemente, en el caso de la variante  $\gamma$ ) la totalidad o una parte del disolvente presente después de la polimerización se elimina por destilación a la presión atmosférica o a presión reducida, preferiblemente a presiones de  $\leq 100$  mbar, debiendo procurarse que quede tanto disolvente inerte, como para que los polímeros vinílicos se encuentren en una forma capaz de fluir a la temperatura deseada dentro del intervalo de temperatura de mezcla.

Si la polimerización se realiza en un disolvente inerte o en una mezcla de disolventes, que no son exclusivamente disolventes inertes, entonces los disolventes se eliminan al menos sustancial o preferiblemente en su totalidad por destilación a la presión atmosférica o a presión reducida, preferiblemente a presiones de  $\leq 100$  mbar, y la mezcla de los polímeros vinílicos con los monómeros reactivos se realiza análogamente a una de las variantes  $\alpha$ ) o  $\beta$ ).

La mezcla de los polímeros vinílicos y los monómeros reactivos puede realizarse con empleo de los dispositivos convencionales conocidos por los expertos, como por ejemplo reactores, calderas o mezcladores, y agitadores, como por ejemplo agitadores de paletas, ancla u hoja. Con preferencia, la mezcla se realiza directamente en el mismo reactor en el que ha tenido lugar la polimerización.

Para la mezcla de los polímeros vinílicos y los monómeros reactivos puede operarse según un proceso de semilotes, en el cual los polímeros vinílicos o los monómeros reactivos se cargan opcionalmente en un primer momento en disolventes inertes y opcionalmente después de calentamiento dentro del intervalo de temperatura de mezcla en el equipo de mezcla y los otros componentes se dosifican opcionalmente en disolventes inertes y opcionalmente después de calentamiento dentro del intervalo de temperatura de mezcla; o preferiblemente según un proceso de semilotes, en el cual los polímeros vinílicos se cargan inicialmente y los monómeros reactivos se dosifican. Alternativamente, la mezcla de los polímeros vinílicos y de los monómeros reactivos puede realizarse también según un proceso continuo, en el cual los componentes pueden dosificarse opcionalmente por separado (en el espacio y en el tiempo) durante la mezcla.

En caso de que los polímeros vinílicos y los monómeros reactivos se mezclen en presencia de disolventes inertes, los disolventes inertes se eliminan por destilación a la presión atmosférica o a presión reducida, preferiblemente a presiones de  $\leq 100$  mbar, con lo cual se obtienen soluciones de los polímeros vinílicos en monómeros reactivos. La realización de la destilación a presión reducida hace posible la eliminación por destilación de los disolventes inertes a temperaturas reducidas, lo que es particularmente ventajoso en el caso de empleo de monómeros reactivos térmicamente inestables y contrarresta una polimerización indeseable iniciada térmicamente.

Para la disminución del contenido residual de disolventes inertes en las soluciones así obtenidas puede ser ventajoso añadir cantidades adicionales de uno o más monómeros reactivos en forma pura, y eliminar a continuación por destilación las cantidades añadidas de monómeros reactivos junto con cantidades residuales de disolventes inertes, como se ha descrito arriba. La eliminación de las cantidades residuales de disolventes inertes tiene lugar preferiblemente por adición de nuevas cantidades de uno o más monómeros reactivos y eliminación por destilación de los disolventes inertes por este orden 1 a 3 veces en total.

Como alternativa, los monómeros reactivos pueden añadirse también continuamente durante la eliminación por destilación de los disolventes inertes. En el caso del procedimiento continuo, los monómeros reactivos se añaden preferiblemente a medida que se eliminan por destilación los disolventes inertes.

De este modo son asequibles soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos con contenidos cualesquiera o contenidos preferiblemente reducidos de disolventes inertes. Preferiblemente, las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos contienen  $\leq 20\%$  en peso, de modo particularmente preferible  $\leq 10\%$  en peso, de modo muy particularmente preferible  $\leq 1\%$  en peso, y del modo más preferible  $\leq 0,5\%$  en peso de disolventes inertes, referido en todos los casos al peso total de las soluciones correspondientes a la invención.

Las cantidades de disolventes inertes eliminadas por destilación y los monómeros reactivos eliminados opcionalmente en este contexto por destilación pueden, opcionalmente después de purificación concienzuda, añadirse de nuevo al proceso correspondiente a la invención en el paso de proceso correspondiente o reciclarse ulteriormente.

El contenido de polímeros vinílicos o de monómeros reactivos en las soluciones obtenidas correspondientes a la invención puede ajustarse por adición subsiguiente de uno o más monómeros reactivos.

Las soluciones obtenidas correspondientes a la invención contienen preferiblemente 10 a 90% en peso, de modo particularmente preferible 10 a 80% en peso, de modo muy particularmente preferible 20 a 75% en peso, y en el caso más preferible 30 a 70% en peso de monómeros reactivos, referido en todos los casos a la masa total de las soluciones.

Se prefieren también soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos con un contenido de polímeros vinílicos de 10 a 90% en peso, de modo particularmente preferido 20 a 90% en peso, referido en todos los casos al peso total de las soluciones.

En el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea  $T_g$  cualesquiera. Sin embargo, de modo ventajoso pueden emplearse también polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea relativamente bajas sin problema alguno, como por ejemplo polímeros vinílicos con temperaturas de transición vítrea  $T_g$  de  $\leq 35^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $\leq 30^\circ\text{C}$ , de modo particularmente preferible  $\leq 20^\circ\text{C}$  y de modo muy preferible  $\leq 10^\circ\text{C}$ .

Adicionalmente, según el proceso correspondiente a la invención son fácilmente accesibles también soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos, que tienden, por calentamiento, a una polimerización iniciada térmicamente. En el caso del empleo de monómeros reactivos térmicamente inestables es posible, por aumento de la cantidad de disolventes inertes, conseguir que los polímeros vinílicos se encuentren a temperaturas en una forma capaz de fluir, a la cual no tiene lugar ninguna polimerización iniciada térmicamente. Para la supresión de polimerizaciones indeseables pueden añadirse en uno o más pasos de proceso después de la finalización de la polimerización, uno o más inhibidores de la polimerización. Los inhibidores de la polimerización inhiben total o parcialmente las polimerizaciones de monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos de inhibidores de la polimerización apropiados son hidroquinona, hidroquinona-monometiléter y 4-terc-butilcatecol. Los inhibidores de la polimerización pueden añadirse por ejemplo en una proporción de 10 a 500 ppm referida a la masa total de la solución de polímeros vinílicos en monómeros reactivos.

Las soluciones correspondientes a la invención que se obtienen son apropiadas para todas las aplicaciones en las cuales pueden emplearse soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos. Las soluciones correspondientes a la invención que se obtienen pueden emplearse por ejemplo en sistemas reticulables por UV o como aditivo en la producción de componentes de composiciones, como por ejemplo de componentes de materias plásticas.

Preferiblemente, las soluciones correspondientes a la invención obtenidas se emplean como aditivos de perfil bajo (LPA) para la producción de piezas planas de materias plásticas basadas en formulaciones de resinas poliéster insaturadas (resinas UP). En el caso de la producción de tales formulaciones de resinas poliéster insaturadas es problemática la contracción de volumen que tiene lugar en el transcurso del curado de la resina poliéster. A fin de contrarrestar esta disminución durante el curado de la resina poliéster, se añaden a ésta los denominados LPA. El aditivo de perfil bajo reduce la contracción durante el curado, suprime las tensiones internas, reduce la formación de microgrietas y facilita el mantenimiento de las tolerancias de fabricación. El curado se realiza preferiblemente a temperaturas de  $\geq 130^\circ\text{C}$ .

Para la utilización como aditivo de perfil bajo se aplican las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos, por regla general en estireno, y opcionalmente junto con otros aditivos como cargas, espesantes, iniciadores y adyuvantes de la transformación. Las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos obtenidas de acuerdo

con la invención pueden utilizarse también en combinación con aditivos de perfil bajo convencionales, por ejemplo en combinación con poli(acetato de vinilo), poli(acetatos de vinilo) con funcionalidad carboxilo y poli(metacrilato de metilo).

Como formulaciones de resina poliéster insaturada se emplean habitualmente productos de reacción de un ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico con un poliol. Las formulaciones de resina poliéster de este tipo contienen habitualmente además uno o varios monómeros con grupos etilénicamente insaturados, por regla general estireno. El estireno se añade a la formulación de resina poliéster a fin de disolver el poliéster y garantizar que la formulación de poliéster es una masa capaz de fluir. Para refuerzo de las piezas de materia plástica obtenidas con la formulación de resina poliéster, las formulaciones de resina poliéster contienen además materiales fibrosos tales como fibras de vidrio, fibras de carbono o esterillas de fibras adecuadas (composiciones de plástico reforzadas con fibras = composiciones FRP).

Los copolímeros de ésteres vinílicos reticulables pueden emplearse para todos los procesos de producción habituales de composiciones FRP como aditivos de perfil bajo, como por ejemplo para Sheet Molding Compound Technology (SMC), Bulk Molding Compound Technology (BMC), Resin Transfer Molding (RTM), Resin Injection Molding (RIM). En el proceso BMC se mezclan los constituyentes del compuesto, la solución estirénica de resina poliéster, el aditivo de perfil bajo, el catalizador de reticulación, la carga, el agente de desmoldeo y opcionalmente otros aditivos para dar una composición pastosa, se añade luego fibra de vidrio, y a continuación se produce la pieza moldeada con aplicación de presión y temperatura. Por ejemplo, con esta técnica se producen reflectores para faros de automóvil. Por el proceso SMC se produce, análogamente al proceso BMC, una masa pastosa de solución estirénica de resina poliéster, aditivo de perfil bajo, catalizador de reticulación, carga, agente de desmoldeo y opcionalmente otros aditivos, que se aplica sobre una película de poliamida. A continuación se espolvorea la fibra de vidrio sobre esta capa, y finalmente se aplica una capa adicional de la masa pastosa. Este sándwich liso se desprende luego de la hoja, se corta en trozos y se prensa con aplicación de presión y temperatura para dar piezas moldeadas. Piezas moldeadas que se obtienen por esta técnica, son por ejemplo portones traseros de automóviles.

Las formulaciones de composiciones FRP para la técnica BMC (Bulk Molding Compound) y la técnica SMC son conocidas por los expertos. Una formulación típica contiene 60 a 70 partes en peso de resina poliéster insaturada (como solución al 50 a 75% en estireno), 30 a 40 partes en peso de aditivo de perfil bajo (como solución al 30 a 50% en estireno), 0,5 a 2 partes en peso de iniciador como perbenzoato de t-butilo, 150 a 200 partes en peso de carga como carbonato de calcio, 25 a 30 partes en peso de fibra de vidrio, 0,5 a 3 partes en peso de agentes de desmoldeo como estearato de cinc, y opcionalmente otros aditivos, por ejemplo pigmentos, espesantes, y aditivos ignífugos.

En el caso de la utilización de las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos, los polímeros vinílicos se emplean en una cantidad de 10 a 100% en peso, preferiblemente 50 a 100% en peso, referido en todos los casos a la cantidad en peso de aditivo de perfil bajo en la formulación.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustración adicional de la invención, sin limitar ésta en modo alguno.

#### **Preparación de las soluciones de un polímero vinílico en monómeros reactivos:**

Ejemplo 1:

En un pote de vidrio de 3 litros con agitación provisto de agitador de ancla, refrigerante de reflujo y dispositivos de dosificación se cargaron inicialmente 207,0 g de metanol, 15,0 g de acetaldehído, 60,0 g de acetato de vinilo, 40,0 g de laurato de vinilo y 0,5 g de PPV (perpivalato de t-butilo, solución al 75% en alifáticos). A continuación se calentó la carga inicial con un número de revoluciones del agitador de 200 rpm bajo nitrógeno a 70°C. Una vez alcanzada la temperatura interna de 70°C, se comenzó la dosificación de los monómeros y, en el transcurso de 240 minutos, se dosificaron 540,0 g de acetato de vinilo y 360,0 g de laurato de vinilo. Paralelamente, se dosificó la solución de iniciador (1,5 g de PPV), que se añadió dosificadamente sin embargo en el transcurso de 300 minutos. Después del final de las dosificaciones de iniciador se continuó la polimerización durante 2 horas más a 80°C. Se obtuvo una solución clara del polímero vinílico con un contenido de sólidos de 82% en peso.

A continuación se añadieron a 50°C 300,0 g de estireno y se separaron por destilación a una presión de 10 mbar 250,0 g de destilado. Después de ello se dosificó una segunda carga de estireno (500,0 g estabilizados con 75 ppm de TBC, "4-terc-butilcatecol" referidas a la composición total de la solución estirénica al 40%). Seguidamente se separó por destilación a una presión 10 mbar un destilado que contenía metanol y estireno. En todos los pasos del proceso, los polímeros vinílicos se encontraban exclusivamente en soluciones con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CV120 HR a la temperatura correspondiente del paso de proceso respectivo). Por adición de 700,0 g adicionales de estireno se obtuvo una solución estirénica con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímeros vinílicos y una viscosidad de 3400 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C). La solución tenía un contenido residual de metanol de 4290 ppm. El polímero vinílico tenía una Tg de 0°C (determinada por "calorimetría de barrido diferencial" DSC; Mettler DSC 821 E; tasa de calentamiento 20°C/minuto).

## Ejemplo 2:

5 Análogamente al procedimiento del Ejemplo 1, se preparó un polímero vinílico, que estaba constituido por 60% en peso de acetato de vinilo y 40% en peso de laurato de vinilo. A diferencia del Ejemplo 1, se reemplazaron sin embargo el metanol y el acetaldehído por 220,0 g de isopropanol. En todas los pasos del proceso, los polímeros vinílicos se encontraban exclusivamente en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura correspondiente del paso de proceso respectivo). Se obtuvo una solución estirénica con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímero vinílico y una viscosidad de 2900 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C. La solución tenía un contenido residual de isopropanol de 6800 ppm y el polímero vinílico exhibía un valor Tg de -1°C.

## Ejemplo 3:

10 Análogamente al procedimiento del Ejemplo 1 se preparó un polímero vinílico, que estaba constituido por 60% en peso de acetato de vinilo y 40% en peso de acrilato de butilo.

15 Se calentó después de la polimerización final (2 horas a 80°C), a 130°C y se destilaron bajo un vacío de 10 mbar los constituyentes volátiles en el transcurso de 2 horas más. A continuación se disolvió la masa fundida del polímero añadiendo poco a poco gradualmente un total de 200 g de metanol y con ello se redujo la temperatura interna a 50°C. En todos los pasos de proceso, los polímeros vinílicos se encontraban exclusivamente en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva del paso de proceso correspondiente). Se produjo de nuevo, análogamente al Ejemplo 1, una solución estirénica con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímero vinílico. La misma tenía una viscosidad de 5200 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C) y un contenido residual de metanol de 3420 ppm. El polímero vinílico tenía un valor Tg de -9°C.

## Ejemplo 4:

25 Análogamente al procedimiento del Ejemplo 3 se preparó un polímero vinílico, que estaba constituido por 59% en peso de acetato de vinilo, 40% en peso de acrilato de butilo y 1% en peso de ácido crotónico. En todos los pasos de proceso, los polímeros vinílicos se encontraban exclusivamente en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva del paso de proceso correspondiente). La solución estirénica así obtenida con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímero vinílico tenía una viscosidad de 4700 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C) y un contenido residual de metanol de 3420 ppm. El polímero vinílico tenía un valor Tg de -8°C.

## Ejemplo 5:

30 Análogamente al procedimiento del Ejemplo 3 se preparó un polímero vinílico, que estaba constituido por 59% en peso de acetato de vinilo, 40% en peso de laurato de vinilo y 1% en peso de ácido crotónico. En todos los pasos de proceso, los polímeros vinílicos se encontraban exclusivamente en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva del paso de trabajo correspondiente). La solución estirénica con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímero vinílico tenía una viscosidad de 4900 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C) y un contenido residual de metanol de 3840 ppm. El polímero tenía un valor Tg de +1°C.

## Ejemplo 6:

40 Análogamente al procedimiento del Ejemplo 3 se preparó un polímero vinílico, que estaba constituido por 80% en peso de acetato de vinilo, y 20% en peso de laurato de vinilo. En todos los pasos de proceso se encontraban los polímeros vinílicos exclusivamente en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva del paso de proceso correspondiente). La solución estirénica con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímero vinílico tenía una viscosidad de 7300 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C) y un contenido residual de metanol de 5320 ppm. El polímero vinílico tenía una Tg de +20°C.

## Ejemplo 7:

45 Análogamente al procedimiento del Ejemplo 3 se preparó un polímero vinílico, que estaba constituido por 40% en peso de acetato de vinilo y 60% en peso de laurato de vinilo. En todos los pasos de proceso, los polímeros vinílicos se encontraban exclusivamente en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 1.000.000$  Pa·s (determinadas con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva del paso de proceso correspondiente). La solución estirénica con un contenido de sólidos de 40% en peso de polímero vinílico exhibía una viscosidad de 3280 mPa·s (determinación según Brookfield a 20 rpm y 23°C) y un contenido residual de metanol de 2430 ppm. El polímero vinílico tenía una Tg de -21°C.



**Utilización de las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos como LPA:**

Las formulaciones SMC de la Tabla 1 se transformaron como sigue en una pieza moldeada SMC:

5 Los constituyentes de la formulación SMC respectiva, con exclusión del óxido de magnesio, se amasaron en una disolventador para formar una pasta. Después de 5 minutos se incorporó con agitación el óxido de magnesio a un número de revoluciones reducido. La pasta se aplicó con una rasqueta de 1,5 mm sobre una película de poliamida. La fibra de vidrio se espolvoreó sobre la capa pastosa. De igual modo se recubrió con pasta una segunda película de poliamida y a continuación se dispuso sobre la capa de fibra de vidrio. El sándwich así producido se compactó con un rodillo de madera. El producto se almacenó durante 3 días a 20°C y 50% de humedad ambiente. Después de ello se retiraron las películas de poliamida y la masa coriácea se prensó a 160°C en una prensa convencional SNC para dar un elemento de construcción.

Tabla 1: Formulaciones SMC:

Componentes	Ej. 8 (partes en peso)	Ej.comp.9 (partes en peso)
Resina UP o-ftálica (65 % en peso en estireno)	65,5	65,5
Poli(acetato de vinilo) carboxifuncional <sup>a)</sup> (40 % en peso en estireno)	0,0	30,0
Polímero vinílico del Ejemplo 5 (40 % en peso en estireno)	30,0	0,0
Estireno	4,5	4,5
Peroxibenzoato de t-butilo	1,5	1,5
Estearato de cinc	4,0	4,0
Pigmento de negro de carbono	10,0	10,0
Carbonato de calcio	200,0	200,0
Benzoquinona	0,3	0,3
Aditivos de proceso (agente humectante, desgasificador)	7,9	7,9
Óxido de magnesio	2,5	2,5
Fibra de vidrio	90,0	90,0

a) Copolímero acetato de vinilo-ácido crotonico con 1% en peso de ácido crotonico; la solución estirénica se preparó por disolución del copolímero granular en estireno.

1.5 La contracción se calculó después del enfriamiento de la prensa y la variación de volumen se determinó en porcentaje. Los valores negativos indican que el elemento de construcción era mayor que la forma original.

Tabla 2:

	X			Y		
	Discrepancia [mm]	Longitud [mm]	Contracción [%]	Discrepancia [mm]	Longitud [mm]	Contracción [%]
Ej.8	0,386	457,381	-0,40	0,448	457,443	-0,53
Ej. comp. 9	0,361	457,356	-0,34	0,412	457,407	-0,45

2.0 Como se echa de ver por la Tabla 2, las soluciones de polímeros vinílicos producidas de acuerdo con la invención en el caso del empleo como LPA contrarrestan una contracción de volumen en comparación con las soluciones convencionales de poli(acetato de vinilo) carboxifuncionales. Ambas provocan en la formulación una expansión del elemento de construcción durante su fabricación.

5 Sin embargo, el empleo de las soluciones producidas de acuerdo con la invención ofrece al usuario la ventaja de que no tiene que disolver primeramente los polímeros vinílicos con un gasto elevado, sino que puede adquirir y emplear los mismos listos para ser utilizados. El empleo de las soluciones producidas de acuerdo con la invención resulta particularmente ventajoso cuando se utilizan como LPA polímeros vinílicos con temperatura de transición vítrea relativamente baja, como el polímero vinílico empleado en el Ejemplo 8 ( $T_g = 1^\circ\text{C}$ ). De hecho, precisamente los polímeros vinílicos de este tipo pueden transformarse según los procesos convencionales, como se describe al comienzo, solamente con grandes dificultades en las soluciones en monómeros reactivos. Estos problemas no se presentan en el caso del empleo de las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos producidas de acuerdo con la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos por:
- 5 a) polimerización iniciada por radicales según procesos de polimerización en masa, en suspensión o en solución de uno o más monómeros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que comprende ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico, y opcionalmente
- uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales, y a continuación
- b) opcionalmente, eliminación por destilación de los componentes volátiles y
- c) opcionalmente, adición de uno o más disolventes inertes,
- d) mezcladura con uno o más monómeros reactivos, y
- 10 e) eliminación por destilación de los disolventes inertes, caracterizado porque los polímeros vinílicos se encuentran en todos los pasos de proceso, es decir antes y durante de la mezcladura con los monómeros reactivos en una forma capaz de fluir.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros vinílicos se encuentran en los pasos a) hasta e) en formas capaces de fluir con viscosidades de  $\leq 10.000.000$  Pa·s (determinación con el Reómetro Bohlin CVO 120 HR a la temperatura respectiva en el paso de proceso correspondiente).
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque uno o más monómeros reactivos se seleccionan del grupo que comprende ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico, vinilaromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo.
- 20 4. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como monómeros reactivos se emplean uno o más monómeros etilénicamente insaturados con grupos funcionales seleccionados del grupo que comprende grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico y grupos ácido fosfónico.
5. Proceso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los polímeros vinílicos tienen temperaturas de transición vítrea T<sub>g</sub> de  $\leq 35^{\circ}\text{C}$ .
- 25 6. Proceso según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los polímeros vinílicos se aplican por calentamiento y/o por adición de un disolvente inerte o una mezcla de disolventes inertes en una forma capaz de fluir.
7. Proceso según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se seleccionan disolventes inertes o componentes para mezclas de disolventes inertes del grupo que comprende alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, o hidrocarburos alifáticos o aromáticos.
- 30 8. Proceso según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcladura del polímero vinílico con los monómeros reactivos se realiza en un intervalo de temperaturas (intervalo de temperaturas de mezcladura) de 20 a 140°C.
9. Proceso según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos contienen  $\leq 20\%$  en peso de disolventes inertes, referido al peso total de la solución respectiva.
- 35 10. Proceso según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las soluciones de polímeros vinílicos en monómeros reactivos contienen 10 a 90% en peso de polímeros vinílicos, referido al peso total de la solución respectiva.
11. Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en uno o más pasos de proceso después de la terminación de la polimerización a) se añaden uno o más inhibidores de polimerización.