

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 558**

51 Int. Cl.:

C08F 2/02 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2010 E 10760731 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2501725**

54 Título: **Polimerización en sustancia de unos copolímeros de (met)acrilatos que son solubles en medios acuosos alcalinos**

30 Prioridad:

20.11.2009 DE 102009046922

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2015

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

POPPE, DIRK;
JANAS, WOLFGANG;
KLEINSTEINBERG, FRANK y
CHRISTOFZIK, ANJA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 531 558 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

Polimerización en sustancia de unos copolímeros de (met)acrilatos que son solubles en medios acuosos alcalinos

Sector del invento

El presente invento se refiere a la síntesis de unos compuestos polimerizados en sustancia, que están constituidos sobre la base de (met)acrilatos, y que son solubles en medios acuosos-alcalinos. En particular, el presente invento se refiere a la síntesis de unos polímeros mediante una polimerización en sustancia. Tales compuestos polimerizados en sustancia tienen una solubilidad en medios acuosos-alcalinos que es manifiestamente mejor que la de los correspondientes compuestos polimerizados que se han preparado mediante unos métodos de polimerización heterogéneos en condiciones acuosas tales como una polimerización en emulsión o en suspensión. El concepto de mejor soluble circunscribe en este contexto el hecho de que la velocidad de disolución es más rápida en el caso de partículas del mismo tamaño, de que después de la disolución no queda ningún enturbiamiento significativo y de que la viscosidad de las soluciones obtenidas es más pequeña en el caso de presentarse un contenido idéntico de materiales sólidos. Además de esto, la compatibilidad de los compuestos conformes al invento con respecto a unos barnices que se basan en agua es por lo menos comparable o incluso mejorada.

Estado de la técnica

En el documento de patente europea EP 1 268 690 se describen unos agentes aglutinantes, que están constituidos sobre la base de unos acrilatos, para barnices acuosos, y en el documento de solicitud de patente internacional WO 2005/058993 se describen unos agentes aglutinantes para la combinación constituida a base de acrilatos y poliuretanos. La preparación del componente vinílico se efectúa en tal contexto en cada caso mediante una polimerización en emulsión. Una ventaja de la polimerización en emulsión, frente a unos procedimientos tales como la polimerización en solución o también la polimerización en sustancia, reside en que un dispersamiento en condiciones acuosas se puede efectuar directamente en el medio de polimerización. Cuando el tratamiento, sin embargo, no se efectúa directamente en una solución o respectivamente dispersión acuosa, sino, p.ej. para una formulación de composiciones, en una extrusora, se manifiesta como especialmente desventajosa el agua como medio a causa de su alta polaridad y de su alta temperatura de ebullición. Otra desventaja más de la polimerización en emulsión para usos en barnices, reside en la gran cantidad de materiales auxiliares y de tratamiento (procesamiento), que se pueden eliminar desde el agente aglutinante solamente de una manera costosa y que influyen sobre la calidad de los barnices.

Los compuestos polimerizados en suspensión, por el contrario, se pueden producir con menos cantidad de materiales auxiliares y de tratamiento (procesamiento). Por el contrario, son solamente difíciles de realizar y producir unos polímeros que tienen unos altos índices de acidez y por consiguiente una buena dispersabilidad en agua. Un gran número de grupos de carácter ácido perturba a la formación de gotitas junto a la interfase de los monómeros con la fase acuosa, o una gran proporción de los monómeros que contienen grupos de carácter ácido se disuelve sencillamente en la fase acuosa y por consiguiente ya no está a disposición para la polimerización. Un ejemplo de un compuesto polimerizado en suspensión que está disponible comercialmente es el agente aglutinante del tipo de acrilato que es obtenible bajo la denominación Neocryl B 817 a partir de la entidad DSM B.V. (Geleen, Holanda). Estos efectos en las interfases, que aparecen tanto en el caso de la polimerización en emulsión como también en el de la polimerización en suspensión, dan lugar adicionalmente a una distribución irregular de los grupos de carácter ácido a lo largo de las cadenas de los polímeros. Las cadenas tienen, por consiguiente, unos segmentos de cadenas que son no polares y otros que son polares. Esta estructura de las cadenas trae consigo, sin embargo, en una solución acuosa otras dos desventajas: por un lado, unas soluciones acuosas o respectivamente unos barnices acuosos que se constituyen a base de tales dispersiones acuosas tienen tendencia al enturbiamiento a causa de las separaciones entre fases; por otro lado, unas soluciones o respectivamente dispersiones acuosas de tales polímeros segmentados tienen unas viscosidades en solución que son manifiestamente más altas que las de unos polímeros análogos que están estructurados de una manera regular.

Junto a la claridad óptica y a la buena solubilidad o respectivamente dispersabilidad en agua, los agentes aglutinantes del tipo de acrilatos deben de tener para unos modernos sistemas acuosos de barnices otras propiedades adicionales, que hasta la fecha son cumplidas solamente de modo insuficiente por el estado de la técnica. En el caso ideal, los agentes aglutinantes deben de tener una buena compatibilidad con un gran número de otros diferentes sistemas de barnices. Como ejemplos de ellos se han de mencionar unos poliuretanos, otros poli(met)acrilatos, unos poliésteres o unos sistemas epoxídicos. Al mismo tiempo, los agentes aglutinantes, sin embargo, deberían tener también unas buenas propiedades de dispersamiento de pigmentos. Solamente unos pigmentos que están bien dispersados conducen, en un posterior barniz, a una fuerza cromática y a una uniformidad altas y por consiguiente a una deseada calidad de los barnices. Además de esto, los poli(met)acrilatos, en combinación con otros agentes aglutinantes para barnices, deberían de contribuir positivamente a estas propiedades. Sin embargo, los poli(met)acrilatos de acuerdo con el estado de la técnica no tienen sin embargo la combinación de estas deseadas propiedades.

La polimerización en sustancia que se realiza de una manera continua para la preparación de unos poli(met)acrilatos con funcionalidades de carácter ácido ha sido prescrita en principio.

- 5 En el documento EP 0 143 935 se describen unos copolímeros que están constituidos a base del acrilato de etilo y del ácido metacrílico, que contienen por lo menos 17 % en peso del ácido metacrílico y se utilizan para la producción de unas láminas protectoras que pueden ser disueltas mediante un tratamiento con soluciones alcalinas. La preparación de los polímeros se efectúa con una extrusora de dos husillos. Para unos usos en barnices, sin embargo, no son apropiados estos polímeros que están constituidos a base de dos eslabones diferentes. Los polímeros son incompatibles con otros sistemas y tienen tendencia al enturbiamiento de un modo fundamentado por el alto índice de acidez.
- 10 En el documento de solicitud de patente internacional WO 01/05841 se preparan mediante una polimerización continua unos poli(met)acrilatos con funcionalidad de epoxi que están destinados a unos usos en barnices en polvo. Éstos, sin embargo, son inapropiados para sistemas acuosos. También se ha expuesto la síntesis de unos poli(acrilatos de cadenas muy cortas, que contienen 35 % en peso de ácido acrílico. Éstos, sin embargo, no son apropiados ni para el dispersamiento de pigmentos ni para la formulación de composiciones con otros polímeros
- 15 En el documento WO 02/18456 se divulga un procedimiento en el que se utilizan dos zonas de reactores, por regla general unos reactores tubulares, de un modo continuo para la síntesis de unos poli(met)acrilatos que contienen grupos de carácter ácido, añadiéndose en la segunda zona del reactor una composición de monómeros, que se diferencia de la primera composición sobre todo en lo que se refiere a los grupos funcionales. Así, siempre se obtienen unas mezclas de diferentes composiciones poliméricas para unos sistemas que tienen grupos acrílicos
- 20 situados en las cadenas y que son endurecidos mediante una radiación de electrones. El procedimiento se puede realizar por regla general solamente mediando la adición de unos disolventes o para unos pesos moleculares medios ponderados muy pequeños M_w , que son manifiestamente más pequeños que 10 T. Además de esto, los polímeros, que se habían producido para el dispersamiento en condiciones acuosas, tienen una proporción del ácido acrílico o respectivamente del ácido maleico de por lo menos 30 % en peso. Tales sistemas muestran las
- 25 desventajas que ya se han señalado y son inapropiados para el dispersamiento de pigmentos en sistemas acuosos.

- De acuerdo con el documento WO 00/02933 se usa el mismo procedimiento técnico para combinar en un proceso de dos etapas una polimerización catalizada por radicales con una policondensación. Los productos que son obtenibles por medio de este costoso procedimiento constituyen una mezcla de especies poliméricas muy diferentes, que son dispersables o respectivamente solubles en condiciones acuosas solamente mal y con dificultades. Por lo
- 30 demás, tales arquitecturas poliméricas heterogéneas son apropiadas si acaso solamente de un modo insuficiente para el dispersamiento completo de pigmentos.

- En el documento WO 00/02934, a su vez, mediante una polimerización continua en sustancia, mediando la adición de 10 a 15 % en peso de un disolvente, se preparan unos poli(acrilatos que contienen grupos de carácter ácido para la producción de preparaciones pigmentarias para sistemas acuosos, en particular para tintas de impresión. Estos
- 35 poli(acrilatos se distinguen por el hecho de que ellos contienen, en por lo menos un 8,5 % en peso, unos ésteres acrílicos de unos alcoholes que tienen por lo menos 11 átomos de carbono. Con el fin de hacer posible una dispersabilidad en sistemas acuosos con esta gran proporción de eslabones no polares, los polímeros deben contener, como una contramedida, por lo menos 18 % en peso del ácido acrílico. Esta composición es apropiada sin embargo solamente para usarse en un pequeño número de pigmentos, tales como los que pasan a usarse por
- 40 ejemplo en tintas de impresión, pero no en barnices.

Misión y problema

Fue una misión del presente invento poner a disposición unos agentes aglutinantes mejorados que están constituidos sobre la base de acrilatos o respectivamente metacrilatos (denominados en lo sucesivo brevemente como (met)acrilatos, para formulaciones acuosas de barnices.

- 45 En particular, una misión fue la de poner a disposición un agente aglutinante del tipo de un (met)acrilato para sistemas acuosos de barnices, con el que se puedan producir unas preparaciones pigmentarias, que puedan ser incorporadas, de una manera sencilla y mediando una buena distribución de los pigmentos, en unos sistemas de barnices establecidos.

- Además de esto, otra misión fue que estas preparaciones pigmentarias sean transformables en unos barnices
- 50 acuosos que tengan muy buenas propiedades de brillo, de cubrimiento, de tratamiento y de coloración.

Al mismo tiempo, otra misión del presente invento fue la de producir el citado agente aglutinante mediante un procedimiento continuo de producción. En tal caso, por el concepto de un "procedimiento continuo de producción" se entiende un procedimiento continuo, que es realizable sin ninguna interrupción, y que en particular se compone de

las siguientes etapas de procedimiento: adición dosificada de los monómeros, polimerización, desgasificación y granulación.

Solución del problema

5 Los problemas planteados por estas misiones se resolvieron mediante la puesta a disposición de un nuevo tipo de compuesto polimerizado en sustancia. Éste se prepara mediante el empleo modificado de un procedimiento continuo de polimerización en sustancia, con ayuda del cual se pueden polimerizar, sin el uso de disolventes y con un alto grado de conversión, unos (met)acrilatos funcionales. La ventaja de un procedimiento de polimerización en sustancia frente a la polimerización en suspensión reside en la alta pureza de los productos, que se pueden producir sin la adición de unos materiales auxiliares, tales como agentes emulsionantes, estabilizadores, antiespumantes u otros
10 agentes auxiliares de suspensión.

Con el fin de poder producir una preparación pigmentaria de acuerdo con las reivindicaciones actuales o respectivamente futuras de la industria de los barnices en lo referente a la proporción de VOC (proporción de componentes orgánicos volátiles) con el agente aglutinante de acuerdo con el invento, este agente aglutinante debe de tener una proporción extremadamente pequeña de componentes volátiles. Este problema fue resuelto conforme
15 al invento mediante el recurso de que el agente aglutinante se pone a disposición de un modo exento de disolventes y de agua mediante una polimerización continua en sustancia. Mediante una combinación con un tratamiento térmico posterior, por lo demás, es una prestación del presente invento el hecho de que también el contenido de monómeros residuales es solamente muy pequeño y que se ha mejorado la estabilidad térmica de los agentes aglutinantes.

20 De manera sorprendente, se encontró que por medio del procedimiento conforme al invento se pueden producir también unos agentes aglutinantes que estén constituidos sobre la base de (met)acrilatos, que tienen unos grupos tanto del tipo de ácidos como de hidroxilo. El experto en la especialidad preferiría, para la producción de tales agentes aglutinantes críticos, utilizar unos métodos de polimerización, en los que estas dos especies de monómeros o bien se presentan fuertemente diluidas (en una polimerización en solución) o por separado a causa de diferentes polaridades (en una polimerización en suspensión).
25

Además de esto, se encontraron de manera sorprendente unas composiciones que son solubles o respectivamente dispersables en medios acuosos-alcalinos y también son muy bien apropiadas para la producción de preparaciones pigmentarias. Además de esto, los barnices que contienen estas preparaciones pigmentarias muestran muy buenas propiedades de brillo, de cubrimiento, de tratamiento y de coloración. Por lo demás, las preparaciones pigmentarias,
30 mediando la utilización de los agentes aglutinantes conformes al invento, son más sencillas de producir y de tratar (elaborar) en comparación con el estado de la técnica. En particular, este problema técnico se resolvió mediante el hecho de que se ha conseguido poner a disposición unos agentes aglutinantes que tienen una proporción de ácidos que es más pequeña en comparación con la del estado de la técnica, sin que con ello se influyese negativamente sobre la solubilidad o respectivamente la dispersabilidad en un medio alcalino-acuoso.

35 Una prestación especial del presente invento es la de poner a disposición una combinación de eslabones, que cumple exactamente los requisitos establecidos para el agente aglutinante. Para esto son apropiadas solamente unas combinaciones de los siguientes eslabones:

Los metacrilatos, que se polimerizan, se escogen entre el conjunto de los metacrilatos de alquilo de alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos con 1 hasta 8 átomos de carbono. También se pueden emplear unas mezclas de éstos. Unos ejemplos preferidos de ellos son: el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de propilo, el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de i-butilo, el metacrilato de terc.-butilo, el metacrilato de pentilo, el metacrilato de 2-etil-hexilo o el metacrilato de ciclohexilo. Se prefiere de manera especial el metacrilato de metilo (MMA).
40

Los acrilatos, que se polimerizan, se escogen entre el conjunto de los acrilatos de alquilo de alcoholes lineales, ramificados o cicloalifáticos con 1 hasta 8 átomos de carbono. También se pueden emplear unas mezclas de éstos. Unos ejemplos preferidos de ellos son el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de i-butilo, el acrilato de terc.-butilo, el acrilato de pentilo, el acrilato de 2-etil-hexilo o el acrilato de ciclohexilo. Se prefiere de manera especial el acrilato de etilo (EA).
45

Junto a los (met)acrilatos que se han expuesto precedentemente, las composiciones que se han de polimerizar pueden tener también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos precedentemente mencionados. A éstos pertenecen sobre todo el estireno, el α -metil-estireno o el p-metil-estireno, de manera preferida el estireno.
50

Además de esto, en las composiciones que se han de polimerizar están contenidos unos (met)acrilatos o unas mezclas de (met)acrilatos, que tienen una funcionalidad de hidroxil. Unos ejemplos preferidos son el acrilato de hidroxietilo, el metacrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo y el metacrilato de hidroxipropilo.

Finalmente, en las mezclas que se han de polimerizar están contenidos el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico.

- 5 Otra prestación especial del presente invento es la de poner a disposición unas relaciones entre los eslabones individuales que son apropiadas para la resolución de los problemas técnicos. En tal caso se encontró en particular, de manera sorprendente, que los polímeros conformes al invento son apropiados para la producción de unas preparaciones pigmentarias solubles o respectivamente dispersables en medios acuoso-alcalinos con una proporción de ácidos solamente pequeña en comparación con la del estado de la técnica.
- 10 El agente aglutinante conforme al invento, destinado a la producción de preparaciones pigmentarias, se distingue en particular por el hecho de que él es soluble o respectivamente dispersable en soluciones acuosas-alcalinas y tiene buenas propiedades dispersantes para un gran número de pigmentos de diferente índole. En particular, esta propiedad se consigue mediante el recurso de que el agente aglutinante se produce exclusivamente a partir de los siguientes monómeros:
- 15 - de 40 % en peso a 70 % en peso, de manera preferida de 45 % en peso a 65 % en peso de uno o varios metacrilatos, que contienen un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono, y/o de estireno y/o de α -metil-estireno. De manera preferida, se trata del metacrilato de metilo, del estireno o de una mezcla del metacrilato de metilo y del estireno.
 - 20 - de 20 % en peso a 40 % en peso, de manera preferida de 25 % en peso a 35 % en peso de uno o varios acrilatos, que contienen un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono. De manera preferida, en el caso de este acrilato se trata del acrilato de etilo.
 - de 1 % en peso a 15 % en peso, de manera preferida de 4 % en peso a 10 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, que junto al radical alquilo tienen una función hidroxil. De manera preferida, en tal caso se trata de un (met)acrilato de hidroxipropilo o de un (met)acrilato de hidroxietilo..
 - 25 - de 1 % en peso a 17 % en peso, de manera preferida de 7 % en peso a 15 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico. De manera preferida, en tal caso se trata del ácido acrílico.

En una primera composición, más blanda, que es apropiada en particular para la producción de barnizados para vehículos automóviles, se prefiere la siguiente composición:

- 30 - de 40 % en peso a 60 % en peso, de manera preferida de 45 % en peso a 60 % en peso de uno o varios metacrilatos, que contienen un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono. De manera preferida, en el caso de este metacrilato se trata del metacrilato de metilo.
- de 20 % en peso a 40 % en peso, de manera preferida de 25 % en peso a 35 % en peso de uno o varios acrilatos, que contienen un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono. De manera preferida, en el caso de este acrilato se trata del acrilato de etilo.
- 35 - de 0 % en peso a 10 % en peso, de manera preferida hasta 5 % en peso del estireno y/o del α -metil-estireno. De manera preferida, en tal caso se trata exclusivamente del estireno.
- de 1 % en peso a 15 % en peso, de manera preferida de 4 % en peso a 10 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, que junto al radical alquilo tienen una función hidroxil. De manera preferida, en tal caso se trata de un (met)acrilato de hidroxipropilo o de un (met)acrilato de hidroxietilo.
- 40 - de 1 % a peso a 17 % en peso, de manera preferida de 7 % en peso a 15 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico. De manera preferida, en tal caso se trata del ácido acrílico.

En otra composición alternativa, más dura, que es apropiada en particular para formulaciones de pinturas de edificios, a saber las denominadas "dekopaints" (que se pueden traducir como pinturas decorativas), es preferida la siguiente composición:

- 45 - de 0 % en peso a 10 % en peso, de uno o varios metacrilatos, que contienen un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono. De manera preferida, en el caso de este metacrilato se trata del metacrilato de metilo.
- de 20 % en peso a 40 % en peso de uno o varios acrilatos, que contienen un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono. De manera preferida, en el caso de este acrilato se trata del acrilato de etilo.
- 50 - de 40 % en peso a 60 % en peso del estireno.
- de 1 % en peso a 15 % en peso, de manera preferida de 4 % en peso a 10 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, que junto al radical alquilo tienen una función hidroxil. De manera preferida, en tal caso se trata de un (met)acrilato de hidroxipropilo o de un (met)acrilato de hidroxietilo.
- 55 - de 1 % en peso a 17 % en peso, de manera preferida de 7 % en peso a 15 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico. De manera preferida, en tal caso se trata del ácido acrílico.

Independientemente de la composición, los agentes aglutinantes tienen un peso molecular medio másico (ponderado) M_w de por lo menos 5 T, de manera preferida de por lo menos 10 T y como máximo de 80 T, de manera preferida de 50 T. El peso molecular se mide apoyándose en la norma DIN 55672-1 "cromatografía de penetrabilidad

en gel, parte 1: con tetrahidrofurano (THF) como agente de elución” mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC) frente a un patrón de PMMA.

Los agentes aglutinantes conformes al invento se producen mediante un nuevo procedimiento destinado a la producción de tales sistemas. Éste se distingue por el hecho de que las mezclas de monómeros que se han expuesto son nuevas en lo que se refiere a una polimerización continua en sustancia en una amasadora. Además, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo de un modo exento de disolventes y de materiales auxiliares. Por lo demás, el polímero es granulado directamente a continuación de la polimerización.

Una ventaja de la polimerización en sustancia, en comparación con la polimerización en emulsión, reside en el empleo de unas cantidades arbitrarias de unos comonómeros hidrófilos, tales como los ácidos (met)acrílicos y los (met)acrilatos con funcionalidades amino o hidroxilo. La ventaja, en comparación la polimerización en solución, reside en la falta de componentes volátiles, o respectivamente en la proporción solamente muy pequeña de ellos, en el proceso de polimerización o respectivamente en el producto primario.

La ventaja del procedimiento conforme al invento, en comparación con una polimerización en sustancia según el modo de proceder discontinuo, reside en el grado de conversión conseguible, que es manifiestamente más alto, y por consiguiente en la proporción más pequeña de monómeros residuales en el producto final. A esto se agregan una más alta velocidad de producción y una más amplia posibilidad de variación de los parámetros del proceso.

Una ventaja especial del procedimiento conforme al invento para la producción de agentes aglutinantes para barnices o masas de revestimiento es la forma, en la que el producto se presenta al final del proceso de producción sin ningún tratamiento ulterior. Por medio de la combinación de una amasadora que se hace funcionar de manera continua para la polimerización, de una etapa de desgasificación tal como por ejemplo realizada en un gasificador de evaporación súbita o en una amasadora con desgasificación para la eliminación de componentes volátiles o para el tratamiento térmico posterior del polímero, y de un granulador, se obtienen unos productos, que en primer lugar están exentos de disolventes, en segundo lugar se componen exclusivamente de unos componentes que han de ser atribuidos a los monómeros empleados, a los reactivos de transferencia de cadenas y a los agentes iniciadores y que tienen un tamaño ajustable de los granulados.

El agente aglutinante producido conforme no contiene, además de ello, ningún tipo componentes gruesos, es decir de unas partículas que sean más grandes que 5 mm. Unas partículas más grandes pueden conducir a taponamientos, p.ej. de las toberas. Una desventaja especial de uno de tales materiales gruesos es en particular la velocidad disminuida de solubilización en disolventes orgánicos, agentes plastificantes o agua. Ésta se establece, como es fácilmente observable, a partir de una relación de la superficie a la masa que es más desfavorable en comparación con la de unas partículas más pequeñas.

El procedimiento preferido para la resolución del problema planteado por esta misión es la tecnología de las amasadoras, que se realiza de una manera continua. Una descripción de un tal reactor amasador, en el que se mezcla de retorno, para la polimerización en masa continua, de la entidad List, se encuentra en el documento WO 2006/034875 o respectivamente en el documento WO 2007/112901. La polimerización se lleva a cabo por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero. Los monómeros, los catalizadores, los agentes iniciadores, etc. se conducen en tal caso de un modo continuo dentro del reactor y se mezclan de retorno con el producto que ha reaccionado. Al mismo tiempo, el producto que ha reaccionado se retira continuamente desde la amasadora mezcladora. El monómero que no ha reaccionado es separado mediante un desgasificador de los restos y puede ser aportado de nuevo al reactor. Al mismo tiempo, en este desgasificador de los restos se lleva a cabo el tratamiento térmico posterior del polímero.

Después de haberse terminado la polimerización, el producto puede ser posteriormente tratado térmicamente. En el caso de una temperatura situada por encima de 90 °C, de manera preferida por encima de 110 °C, se pueden eliminar unos componentes volátiles que están contenidos en el producto, tales como unos monómeros residuales o un disolvente utilizado opcionalmente. Los monómeros, recuperados de nuevo de este modo, pueden ser devueltos opcionalmente al proceso de polimerización. Un tal modo de proceder se puede implementar en la tecnología de las amasadoras sin problemas mediante una etapa de procedimiento realizada a continuación, tal como una desgasificación con evaporación súbita, en una amasadora con desgasificación o en una extrusora con desgasificación.

Como agentes iniciadores de la polimerización, que se añaden por regla general a la fase de monómeros, sirven los agentes iniciadores por radicales que se utilizan usualmente, en particular peróxidos y compuestos azoicos. En ciertas circunstancias, puede ser ventajoso emplear una mezcla de diferentes agentes iniciadores. La cantidad empleada está situada por lo general en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 por ciento en peso, referido a la fase de monómeros. De manera preferida, encuentran utilización como agentes iniciadores por radicales unos compuestos azoicos tales como el azobis-(nitrilo de ácido isobutírico), el azobis-(2,4-dimetil)-valeronitrilo, el 1,1'-azobis(ciclohexano-carbonitrilo) (WAKO® V40), el 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo (WAKO® V30) o unos peróxidos tales como el peróxido de terc.-butilo, el perbenzoato de terc.-butilo, el peróxido de octanoilo, el peróxido de decanoilo, el peróxido de lauroilo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de monoclorobenzoilo, el peróxido de diclorobenzoilo, el peróxido de p-etil-benzoilo, el peróxido de di(terc.-butilo) (DTBP), el peróxido de di(terc.-amilo) (DTAP),

el peroxi-(2-etil-hexil)-carbonato de terc.-butilo (TBPEHC) y otros peróxidos que se descomponen a una alta temperatura. Por el concepto de agentes iniciadores por radicales, que se descomponen a una alta temperatura, han de entenderse unos compuestos que tienen un período de tiempo de semivida de una hora en un intervalo de temperaturas de 85 a 150 °C.

- 5 Para el ajuste del peso molecular del compuesto polimerizado que se ha formado, se le puede añadir a la fase de monómeros también de modo usual hasta 8 % en peso de uno o varios agentes reguladores de cadenas de por sí conocidos. Por ejemplo, se han de mencionar: unos mercaptanos, tales como el n-butil-mercaptano, el n-octil-mercaptano, el n-dodecil-mercaptano, el terc.-dodecil-mercaptano o el mercaptoetanol; el ácido tioglicólico o unos ésteres del ácido tioglicólico, tales como el éster isoocílico del ácido tioglicólico o el éster laurílico del ácido tioglicólico; unos compuestos clorados alifáticos; unos enoléteres o un α -metil-estireno dímero.
- 10 En el caso de que se tengan que preparar unos compuestos polimerizados ramificados, la fase de monómeros puede contener hasta aproximadamente un uno por ciento en peso de unos monómeros plurifuncionales, por ejemplo un di(met)acrilato de etilenglicol, un di(met)acrilato de butanodiol o el divinilbenceno.

- 15 El compuesto polimerizado en sustancia conforme al invento, de manera preferida en forma de un granulado, es formulado de manera preferida con unos pigmentos y opcionalmente con otros aditivos para formar una preparación pigmentaria. La formulación se efectúa de manera preferida mediante extrusión. Como producto se produce de esta manera un granulado que contiene una alta proporción de pigmentos, que se puede incorporar en una composición de revestimiento junto con agentes aglutinantes y otros componentes de barnices. Para esto, el granulado es disuelto, en común con estos otros componentes, en un medio alcalino-acuoso. Esta solución es utilizable como un barniz acuoso. El granulado puede contener entre 20 % en peso y 80 % en peso de unos pigmentos. En el caso de
- 20 estos pigmentos se puede tratar, sin establecer de este modo ninguna limitación, por ejemplo, de un negro de carbono o de unos pigmentos orgánicos o minerales.

- También en el caso de que estas preparaciones pigmentarias hubieran sido desarrolladas principalmente para la utilización en formulaciones acuosas de barnices, los granulados se pueden emplear también en unos sistemas de barnices que están basados en disolventes, con unos altos contenidos de materiales sólidos (en inglés High Solids) o en unos sistemas al 100 %.
- 25

- Se establece un amplio campo de usos para las formulaciones de barnices que han sido producidas de esta manera. De manera preferida, éstas se emplean en unos revestimientos p.ej. de superficies de metales, de materiales plásticos, de materiales cerámicos o de madera. Unos ejemplos de esto son de manera especial la utilización de las preparaciones pigmentarias en pinturas para edificios, pinturas para barcos o contenedores y en particular en barnices para automóviles.
- 30

Los ejemplos dados a continuación se dan para la mejor explicación del presente invento pero no son apropiados para restringir el invento a las características que aquí se divulgan.

Ejemplos

- 35 Tamaños de partículas

- Los tamaños de partículas y las distribuciones de tamaños de partículas, que se indican en lo sucesivo como un valor de la d_{50} , se determinaron con un aparato Coulter LS 13 320 según la norma ISO 13320-1 en un intervalo de medición que está comprendido entre 0,04 μm y 2.000 μm . Como un tamaño medio de partículas d_{50} se designa el valor de la mediana del diámetro de partículas, basándose en el volumen de las partículas; es decir que un 50 % del volumen total de las partículas son más pequeñas y un 50 % de este volumen son de mayor tamaño que el tamaño medio de partículas.
- 40

Unos tamaños de partículas más grandes que 2.000 μm fueron determinados adicionalmente con un aparato Camsizer de la entidad Retsch Technology según la norma ISO/FDISm13322-2.2:2006(E).

Medición de las temperaturas de transición vítrea

- 45 La medición de las temperaturas de transición vítrea T_g se efectúa mediante un análisis térmico diferencial dinámico (con el acrónimo DSC) según la norma ISO 11357-2.

Medición de los períodos de tiempo de disolución

- La medición de los períodos de tiempo de disolución de los productos inalterados de las síntesis de los Ejemplos y Ejemplos comparativos se efectuó en una solución acuosa al 25 % en peso. Para esto, se utilizaron como equipo de agitación una barrita agitadora magnética con una longitud de 4 cm y un agitador magnético (placa de calefacción y agitación) de la entidad IKA Labortechnik® tipo RCT. En un vaso de cuello ancho con una capacidad de 250 ml se dispusieron previamente 70,6 g de un disolvente (agua), 2,2 g de una solución de amoniaco (al 25 % en agua) y
- 50

2,2 g de una solución de DMEA (dimetil-etil-amina al 25 % en agua). La muestra de un polímero (25 g) se añadió mediando agitación (etapa 9). La tapa es cerrada inmediatamente. Tan pronto como, en el caso de una peritación óptica, no se pueden comprobar ya materiales sólidos o respectivamente materiales en suspensión de ningún tipo, se desconecta el agitador magnético, se anota el período de tiempo y la muestra se valora ópticamente.

5 Viscosidad

La viscosidad η de las soluciones de agentes aglutinantes, que se habían producido al realizar los ensayos para la determinación del período de tiempo de disolución, se midió mediante una geometría de cono y placa con un aparato Haake RS1 de la entidad Thermo Elektron de acuerdo con la norma DIN 53018. Como cuerpo giratorio sirve el cono C35/2 Ti con un diámetro de 35,002 mm. Las mediciones se efectuaron en dependencia de la velocidad de cizalladura D.

Método de ensayo para la determinación de las propiedades de los barnices

La solución de un agente aglutinante (6 % de una resina pura) se incorporó, mediante un aparato disolvedor durante 2 minutos a 1.500 rpm (revoluciones por minuto), en el respectivo sistema de barniz. La temperatura de incorporación del agente endurecedor en el caso de los sistemas de PUR de 2C fue de 2 minutos a 2.000 rpm. El barniz, que ahora estaba completo, fue aplicado con una rasqueta de caja (NFD) de 100 μ m sobre una placa de vidrio. Después de obtenerse una desecación completa, se valoró visualmente la compatibilidad del agente aglutinante. Una medida de la compatibilidad son la transparencia y la constitución de la superficie (lisa, con formación de cráteres, etc) de la película.

Ejemplo B1, composición 1 (polimerización continua en sustancia)

Una mezcla, que se compone de 51,5 % en peso del metacrilato de metilo, 31 % en peso del acrilato de etilo, 9 % en peso del ácido acrílico, 6,5 % en peso del metacrilato de hidroxipropilo, 2 % en peso del metacrilato de ciclohexilo, 0,9 % en peso de una solución al 50 % en peso del peracetato de terc.-butilo en compuestos alifáticos (TRIGONOX F-C50 de la entidad AKZO) y 2,8 % en peso del tioglicolato de isooctilo (TGIO), se aporta de una manera continua a un reactor amasador, en el que se mezcla de retorno, de la entidad List, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2006/034875, y al mismo tiempo, el polímero que ha reaccionado se saca de una manera continua desde el reactor. La temperatura interna en el reactor es de 110 °C, pudiendo oscilar la temperatura hasta en 10 °C. El período de tiempo medio de permanencia está situado en aproximadamente 40 minutos. El producto se recogió en un apropiado recipiente y a continuación se molió.

Ejemplo B2, composición 2 (polimerización continua en sustancia)

Una mezcla, que se compone de 52,1 % en peso del estireno, 30 % en peso del acrilato de etilo, 13 % en peso del ácido acrílico, 4,9 % en peso del metacrilato de hidroxietilo, 1,35 % en peso de una solución al 50 % en peso del peracetato de terc.-butilo en compuestos alifáticos (TRIGONOX F-C50 de la entidad AKZO) y 3,3 % en peso del tioglicolato de isooctilo (TGIO), se aporta de una manera continua a un reactor amasador, en el que se mezcla de retorno, de la entidad List, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2006/034875, y al mismo tiempo, el polímero que ha reaccionado se saca de una manera continua desde el reactor. La temperatura interna en el reactor es de 130 °C. El período de tiempo medio de permanencia está situado en aproximadamente 20 minutos. La masa fundida polimérica se transfiere, inmediatamente detrás del reactor a través de un tubo para la masa fundida a 140 °C, a una amasadora con desgasificación de la entidad List, en la que a una temperatura de 120 °C se eliminan desde el polímero los monómeros restantes que no han reaccionado. El producto se recogió en un apropiado recipiente y a continuación se molió.

Ejemplo B3, composición 3 (polimerización continua en sustancia)

Una mezcla, que se compone de 54 % en peso del metacrilato de metilo, 31 % en peso del acrilato de etilo, 9 % en peso del ácido acrílico, 6 % en peso del metacrilato de hidroxipropilo, 0,45 % en peso del 2-etil-hexanoato de terc.-butilo (TBPEH), 0,45 % en peso del peróxido de di-terc.-amilo (DTAP) y 2,6 % en peso del tioglicolato de isooctilo (TGIO), se aporta de una manera continua a un reactor amasador, en el que se mezcla de retorno, de la entidad List, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2006/034875, y al mismo tiempo, el polímero que ha reaccionado se saca de una manera continua desde el reactor. La temperatura interna en el reactor es de 120 °C, pudiendo oscilar la temperatura hasta en 15 °C. El período de tiempo medio de permanencia está situado en aproximadamente 30 minutos. La masa fundida polimérica se transfiere, inmediatamente detrás del reactor a través de tubo para la masa fundida a 130 °C a una amasadora con desgasificación de la entidad List, en la que a una temperatura de 130 °C se eliminan desde el polímero los monómeros restantes que no han reaccionado. Después de la desgasificación, la masa fundida polimérica se conduce directamente a continuación a un granulador subacuático Compact 120 de la entidad BKG GmbH, que está provisto de una placa perforada de 1,5 mm. El granulado se seca a continuación en un aparato secador Master 300, se recoge en un recipiente apropiado y se determina el tamaño de partículas - tal como se ha descrito más arriba -.

Ejemplo B4, composición 4 (polimerización continua en sustancia)

Una mezcla, que se compone de 49,5 % en peso del MMA, 26 % en peso del acrilato de etilo, 18 % en peso del ácido acrílico, 6,5 % en peso del metacrilato de hidroxipropilo, 0,9 % en peso de una solución al 50 % en peso del peracetato del terc.-butilo en compuestos alifáticos (TRIGONOX F-C50 de la entidad AKZO) y 3,0 % en peso del tioglicolato de isooctilo (TGIO), se aporta de una manera continua a un reactor amasador en el que se mezcla de retorno de la entidad List, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2006/034875, y al mismo tiempo, el polímero que ha reaccionado se saca de una manera continua desde el reactor. La temperatura interna en el reactor es de 110 °C. El período de tiempo medio de permanencia está situado en aproximadamente 20 minutos. El producto se recogió en un apropiado recipiente y a continuación se molió.

10 Ejemplo B5, composición 5 (polimerización continua en sustancia)

Una mezcla, que se compone de 48 % en peso del MMA, 30,5 % en peso del acrilato de etilo, 13 % en peso del ácido acrílico, 2 % en peso del estireno, 6,5 % en peso del metacrilato de hidroxipropilo, 0,9 % en peso de una solución al 50 % en peso del peracetato del terc.-butilo en compuestos alifáticos (TRIGONOX F-C50 de la entidad AKZO) y 2,8 % en peso del tioglicolato de isooctilo (TGIO), se aporta de una manera continua a un reactor amasador, en el que se mezcla de retorno, de la entidad List, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2006/034875, y al mismo tiempo, el polímero que ha reaccionado se saca de una manera continua desde el reactor. La temperatura interna en el reactor es de 110 °C. El período de tiempo medio de permanencia está situado en aproximadamente 20 minutos. La masa fundida polimérica se transfiere, inmediatamente detrás del reactor a través de un tubo para la masa fundida a 130 °C, a una amasadora con desgasificación de la entidad List en la que a una temperatura de 120 °C los monómeros se eliminan desde el polímero. El producto se recogió en un apropiado recipiente y a continuación se molió.

Ejemplo de referencia R1, composición 3 (polimerización en suspensión)

En un reactor de acero VA de 1 tonelada, que estaba provisto de un agitador MIG Inter y un refrigerante de reflujo, se dispusieron previamente 460 kg de agua VE (desionizada), el agitador se ajustó a un número de revoluciones de 70 revoluciones por minuto y se calentó a una temperatura externa de 40 °C. Se añaden 750 g de un ácido poli(acrílico) y se disuelven mediante agitación. En un recipiente de disposición previa se mezclan 265 kg (53 % en peso) del metacrilato de metilo, 155 kg (31 % en peso) del acrilato de etilo, 50 kg (10 % en peso) del ácido acrílico, 30 kg (6 % en peso) del metacrilato de hidroxipropilo, 5 kg del perpivalato de terc.-butilo (al 25 % en peso en compuestos alifáticos, TRIGONOX 25-C75) y 14 kg del tioglicolato de isooctilo (TGIO) y se homogeneizan mediante agitación. La solución original de monómeros se incorpora por aspiración mediante una presión interna disminuida en el reactor, de aproximadamente 800 mbar, a lo largo de un periodo de tiempo de 15 min y el depósito para la carga previa se enjuaga posteriormente con 20 kg de agua VE. El recipiente se pone en vacío durante un período de tiempo de 20 min a una presión de aproximadamente 800 mbar y a continuación se inunda con nitrógeno. La temperatura interna se regula a 45 °C y se aumenta sucesivamente hasta 65 °C durante 4 h. La polimerización está terminada cuando se ha interrumpido el desprendimiento de calor. La tanga se enfría. Mediante un embudo de filtración con succión (con un tamaño de poros de 1 mm) las aguas madres se separan de las perlas poliméricas y se secan a 30 °C El tamaño de partículas se determina tal como más arriba se ha descrito.

	Ejemplo B1	Ejemplo B2	Ejemplo B3	Ejemplo B4	Ejemplo B5	Referencia R1
Masa molecular M_w / g/mol	21.100	17.900	21.500	22.100	25.200	19.500
Contenido del monómero residual acrilato de etilo / %	0,38	0,09	0,04	0,21	0,07	0,43
Contenido del monómero residual metacrilato de metilo / %	0,23	-	0,05	0,08	0,05	< 0,005

ES 2 531 558 T3

	Referencia R1	Ejemplo B3	Ejemplo B1
Masa molecular M_w / g/mol	19.500	21.500	21.100
Tamaño de partículas d_{50} / μm	630	2300	n. d.*
Temperatura de transición vítrea T_g / $^{\circ}\text{C}$	43	41	42
Período de tiempo de disolución / min	30	25	25
Aspecto de la solución	turbio	transparente	transparente
Viscosidad η ($D = 100 \text{ s}^{-1}$) / mPas	7.620	134	334
Viscosidad η ($D = 500 \text{ s}^{-1}$) / mPas	1.560	133	302
Viscosidad η ($D = 1.000 \text{ s}^{-1}$) / mPas	825	128	289
Compatibilidad	mala	buena	mediana

* n.d. = no determinado.

REIVINDICACIONES

1. Granulado destinado a su utilización como agente aglutinante para la producción de preparaciones pigmentarias, caracterizado por que el agente aglutinante es soluble en soluciones acuosas-alcálinas,
 5 por que el agente aglutinante se había producido exclusivamente a partir de los siguiente monómeros:
- de 40 % en peso a 70 % en peso de uno o varios metacrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono, y/o del estireno y/o del α -metil-estireno,
 - de 20 % en peso a 40 % en peso de uno o varios acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 1 % en peso a 15 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo tiene una función hidroxilo, y
 - de 1 % en peso a 17 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico,
- 10 y por que el agente aglutinante se había producido por medio de una polimerización continua en sustancia.
- 15 2. Granulado destinado a la producción de preparaciones pigmentarias de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente aglutinante es soluble en soluciones acuosas-alcálinas, por que el agente aglutinante se había producido exclusivamente a partir de los siguientes monómeros:
- de 40 % en peso a 60 % en peso de uno o varios metacrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 20 % en peso a 40 % en peso de uno o varios acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 0 % en peso a 10 % en peso del estireno y/o del α -metil-estireno
 - de 1 % en peso a 15 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo tiene una función hidroxilo, y
 - de 1 % en peso a 17 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico,
- 20 y por que el agente aglutinante se había producido por medio de una polimerización continua en sustancia.
- 25 3. Granulado destinado a la producción de preparaciones pigmentarias de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el agente aglutinante se había producido exclusivamente a partir de los siguientes monómeros:
- de 45 % en peso a 60 % en peso de uno o varios metacrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 25 % en peso a 35 % en peso de uno o varios acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 0 % en peso a 5 % en peso del estireno y/o del α -metil-estireno
 - de 4 % en peso a 10 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo tiene una función hidroxilo, y
 - de 7 % en peso a 15 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico.
- 30 4. Granulado destinado a la producción de preparaciones pigmentarias de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agente aglutinante es soluble en soluciones acuosas-alcálinas, por que el agente aglutinante se había producido exclusivamente a partir de los siguientes monómeros:
- de 0 % en peso a 10 % en peso de uno o varios metacrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 20 % en peso a 40 % en peso de uno o varios acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo se compone de 1 hasta 8 átomos de carbono,
 - de 40 % en peso a 60 % en peso de estireno,
 - de 1 % en peso a 15 % en peso de uno o varios (met)acrilatos, caracterizados por que el radical alquilo tiene una función hidroxilo, y
 - de 1 % en peso a 17 % en peso del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico,
- 40 y por que el agente aglutinante se había producido por medio de una polimerización continua en sustancia.
- 45 5. Granulado destinado a la producción de preparaciones pigmentarias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que en particular
- en el caso del metacrilato con un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono se trata del metacrilato de metilo,
 - en el caso del acrilato con un radical alquilo a base de 1 hasta 8 átomos de carbono se trata del acrilato de etilo,
 - del estireno,
 - en el caso del (met)acrilato con el radical alquilo que tiene una función hidroxilo se trata de un (met)acrilato de hidroxipropilo o de un (met)acrilato de hidroxietilo y
 - se trata del ácido acrílico.
- 50 55 60

6. Granulado destinado a la producción de preparaciones pigmentarias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que el agente aglutinante tiene un peso molecular M_w de por lo menos 10 T y como máximo de 50 T.

5 7. Procedimiento para la producción de granulados de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo de una manera continua en una amasadora, por que la mezcla de monómeros está exenta de disolventes y por que el polímero es granulado directamente a continuación de la polimerización.

10 8. Utilización de un granulado producido de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que, mediante extrusión a partir del granulado, de los pigmentos y de los opcionales aditivos, se produce una preparación pigmentaria.

9. Utilización de un granulado producido de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la preparación pigmentaria se disuelve o dispersa, junto con un agente aglutinante y otros componentes de barnices, en un medio alcalino-acuoso.

10. Utilización de la solución o dispersión de acuerdo con la reivindicación 9 como un barniz acuoso.

15