

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 653**

51 Int. Cl.:

C08F 257/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2012 E 12756493 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2756017**

54 Título: **Procedimiento de producción continua de polímeros de vinilo dispersables en agua**

30 Prioridad:

15.09.2011 EP 11181400

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

15.02.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**AVTOMONOV, EVGENY;
HENNINGER, BJÖRN;
RUHLAND, MATTHIAS;
WITKOWSKI, REINER y
BACHMANN, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 559 653 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

Procedimiento de producción continua de polímeros de vinilo dispersables en agua

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de polímeros de vinilo dispersables en agua, que comprende la etapa de mezclar al menos un primer y un segundo componente y a continuación pasar los componentes mezclados a través de una primera sección de retardo, comprendiendo el primer componente al menos un monómero que contiene grupos hidroxilo, polimerizable por radicales y comprendiendo el segundo componente al menos un iniciador. La invención se refiere además a un polímero de vinilo dispersable en agua, obtenible por un procedimiento de acuerdo con la invención, el uso de los polímeros de acuerdo con la invención para la fabricación de recubrimientos, adhesivos o sellantes y un artículo recubierto con un polímero reticulado de acuerdo con la invención.

10 Se conoce a partir de un gran número de publicaciones y patentes el uso de dispersiones basadas en (co)polímeros de comonómeros (co)polimerizables por radicales como aglutinantes en recubrimientos diluibles en agua. Tales dispersiones se preparan en la técnica a partir de copolímeros o mezclas de copolímeros, por ejemplo ésteres (met)acrílicos y posterior adición de monómeros hidroxifuncionales, monómeros con funcionalidad ácido y opcionalmente, otros monómeros y reguladores del peso molecular.

15 La preparación de tales copolímeros o mezclas de copolímeros de la técnica se lleva a cabo por polimerización de radicales libres en un procedimiento por lotes. Opcionalmente, el reactor discontinuo ya puede estar cargado con polímeros y/o en la mezcla de reacción final pueden tener lugar otras reacciones. La reacción puede llevarse a cabo en sustancia (a granel), lo que significa, en ausencia de dilución y sustancias radicalmente no reactivas, en presencia de disolventes o como una polimerización en emulsión, es decir, directamente en el agua. Los copolímeros o mezclas de copolímeros así obtenidos (generalmente denominados 'resina') tienen generalmente un contenido de grupos ácido en mmol por 100 g de polímero sólido de 0,1 a 200 mmol.

20 Para la producción y el uso de tales polímeros de (met)acrilato en recubrimientos de poliuretano de dos componentes se hace referencia a los documentos EP-A 0 947 557, EP-A 1 510 561, DE-A 10 2004 054447, EP-A 1 657 270, EP-A 1 702 954, EP-A 1 862 485, EP-A 2 025 690, EP-A 0 358 979, EP-A 0 537 568, EP-A 0 543 228, EP-A 0 758 007, EP-A 0 841 352, EP-A 1 141 065, EP-A 1 024 184 y DE-A 4 439 669.

25 Además, la resina tiene generalmente un peso molecular promedio en número de 500 a 50.000 g/mol y está en la forma de una masa fundida o solución altamente viscosa. La viscosidad es una función de la temperatura y de la velocidad de cizallamiento y normalmente está en un intervalo de 1 Pa s y 1.000 Pa s a velocidades de cizallamiento de 40/s a 100/s.

30 Después de la fabricación de los copolímeros o mezclas de copolímeros en sustancia o en presencia de disolventes es necesario preparar la dispersión acuosa deseada en una etapa separada del procedimiento. En la técnica esta se describe (por ej., en los documentos EP-A 947 557, DE-A 4 439 669 o EP-A 1 024 184) como la adición por lotes en un recipiente de agitación (por lo general el recipiente de reacción) de uno o más compuestos básicos, tales como, por ejemplo, aminas orgánicas, amoníaco o soluciones de bases inorgánicas. Esto se conoce generalmente como la etapa de neutralización. A continuación, se añade agua a la resina neutralizada y se mezcla con ella o, a veces la resina neutralizada se añade al agua y se mezcla con el agua. Esto se conoce generalmente como la etapa de emulsión o dispersión. Una parte de la resina también se puede transferir a la solución acuosa.

35 Las partículas de polímero en la emulsión se solidifican durante el enfriamiento. Las partículas deben tener un tamaño medio de menos de 300 nm, el cual puede determinarse por medio de la media del peso. Por consiguiente, se pueden producir recubrimientos diluibles en agua con buenas propiedades ópticas tales como un alto brillo y además una buena estabilidad de almacenamiento. En general, es necesario disminuir el contenido de monómero residual en las resinas a menos del 1 % en peso, con respecto al polímero sólido, preferentemente menos de 0,5 % en peso debido a que las dispersiones de polímeros resultantes tienen que estar sustancialmente libres de monómeros vinílicos.

40 Con el fin de obtener polímeros con pesos moleculares promedio en número M_n de 500 a 50.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 30.000 g/mol y particularmente preferido de 2.000 a 20.000 g/mol con frecuencia es necesario llevar a cabo la polimerización por radicales libres a altas temperaturas de más de 120 °C y, al mismo tiempo en la presencia de mayores cantidades de radicales iniciadores (iniciadores) y opcionalmente de cantidades sustanciales de reguladores del peso molecular tales como tioles orgánicos. Estas condiciones conducen a pequeños reactores discontinuos, tiempos de reacción más largos y una mayor necesidad de control de la temperatura. Todos estos factores influyen negativamente en la eficiencia del procedimiento, en particular en el rendimiento espacio-temporal. Además, se necesita una cantidad significativa de diluyentes inertes en un modo de funcionamiento discontinuo para controlar el procedimiento, especialmente durante las etapas iniciales de la reacción.

Una polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos en un modo continuo también se conoce en la técnica y, desde un punto de vista económico, constituye un procedimiento atractivo con respecto al rendimiento espacio-temporal y la energía necesaria para el control de la temperatura. Tales resinas de polímeros termoplásticamente procesables como poliestireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo y polimetacrilato de metilo se preparan generalmente en un procedimiento continuo en condiciones de polimerización de radicales libres.

La producción de polímeros de (met)acrilato diluibles en agua con pesos moleculares promedio en número M_n de 500 a 50.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 30.000 g/mol y particularmente preferido de 2.000 a 20.000 g/mol, con un contenido de grupos hidroxilo con respecto a 100 g de la resina (met)acrilato de 5 a 600 mmol, preferentemente 30 a 400 mmol y particularmente preferido de 50 a 350 mmol ($M = 17$ g/mol) en un procedimiento de polimerización por radicales libres continuo todavía no se conoce en la técnica. Una de las razones de ello son los obstáculos que hay que superar en una polimerización por radicales libres de este tipo:

1) La velocidad de polimerización es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador y directamente proporcional a la concentración de monómero: $V_p \sim k [\text{iniciador}]^{1/2} [\text{monómero}]$.

2) El grado de polimerización y por lo tanto el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular promedio en número, es directamente proporcional a la concentración de monómero e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador: $P \sim [\text{monómero}] / [\text{iniciador}]^{1/2}$.

Esto lleva a la conclusión de que para controlar una polimerización por radicales libres para la producción de un polímero de peso molecular promedio en número bajo, la relación $[\text{monómero}] / [\text{iniciador}]^{1/2}$ debe ser baja y al mismo tiempo la relación $[\text{iniciador}]^{1/2} / [\text{monómero}]$ también debe ser baja con el fin de controlar la generación de calor durante la polimerización. Esto es factible en un modo por lotes mediante una tasa baja de adición del iniciador y del monómero, mientras que al mismo tiempo mantiene una alta relación entre iniciador y monómero.

Estas condiciones, sin embargo, son contradictorias en un modo de reacción continuo y por lo tanto difíciles de conseguir al mismo tiempo. Con el fin de resolver el problema de eliminación de calor insuficiente a altas tasas de conversión y una alta concentración de monómero, se tiene que utilizar una gran cantidad de sustancias diluyentes o llevar a cabo una polimerización incompleta y eliminar los monómeros que no han reaccionado del producto.

Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción continua de polímeros de vinilo dispersables en agua para superar los problemas mencionados anteriormente.

Este objeto ha sido resuelto con un procedimiento continuo en el que

la primera sección de retardo comprende al menos un elemento de mezcla seleccionado del grupo que consiste en elementos de mezcla estáticos y elementos de mezcla dinámicos y teniendo la primera sección de retardo una tasa de transferencia de calor de $\geq 10 \text{ kW}/(\text{K m}^3)$ a $\leq 750 \text{ kW}/(\text{K m}^3)$.

A diferencia de los procedimientos semi-discontinuos o por lotes convencionales, el procedimiento continuo de acuerdo con la invención permite una producción segura y conforme a las especificaciones del producto con un rendimiento espacio-temporal considerablemente mayor y una retención más breve de monómeros reactivos en el equipo de producción.

La primera sección de retardo con su elemento de mezcla garantiza una alta rotación de reacción y su tasa de transferencia de calor de $\geq 10 \text{ kW}/(\text{K m}^3)$ a $\leq 750 \text{ kW}/(\text{K m}^3)$ permite una eliminación de calor eficaz al mismo tiempo. Los procedimientos continuos en el sentido de la invención son aquellos en los que la alimentación de los reactivos en el reactor y la descarga de los productos de un reactor tiene lugar simultáneamente, pero en lugares separados, mientras que, en el caso de la reacción discontinua, las etapas de reacción de alimentación de los reactivos, reacción química y descarga de los productos tienen lugar en sucesión temporal.

De acuerdo con una primera realización preferida de la presente invención, los polímeros pueden comprender al menos un polímero de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo o al menos un copolímero de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo con un peso molecular promedio en número M_n entre 500 y 50.000 g/mol, en el que el procedimiento puede llevarse a cabo como una polimerización por radicales libres a una temperatura entre 80 y 240 °C con un contenido de 0 a 30 % en peso de sustancias inertes frente a una polimerización por radicales libres y que conduce a polímeros con menos de 1 % en peso de monómeros residuales con respecto a la resina sólida.

Preferentemente, los monómeros que contienen grupos hidroxilo se seleccionan entre el grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo, (met)acrilato de 8-hidroxiocetilo, (met)acrilato de 10-hidroxidecilo, (met)acrilato de 12-hidroxilaurilo, acrilato de (4-hidroximetilciclohexil)metilo, N-metilol(met)acrilamida, alcohol vinílico, alcohol alílico, 2-hidroxietil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter y dietilenglicol monovinil éter. Más preferentemente, el monómero que contiene grupos hidroxilo se selecciona entre el grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.

Otros monómeros que se pueden emplear incluyen monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno, cloroestireno, clorometilestireno, α -metil-estireno y vinil tolueno; ésteres alifáticos de ácido acrílico y/o ácido

ejemplo. La característica clave en el caso de estos sistemas acoplados es la disposición de los tipos individuales de reactor de acuerdo con el rendimiento térmico necesario, respectivamente previsto, del aparato individual, teniendo en cuenta las viscosidades y/o las pérdidas de presión que se producen.

5 Además de las propiedades de transferencia de calor de la sección de reacción, una distribución del tiempo de retardo estrecha en el sistema de reactor es igualmente una ventaja, permitiendo de esta manera reducir al mínimo el volumen de retardo necesario para la conversión deseada. Esto se consigue habitualmente mediante la utilización de elementos mezcladores estáticos o de microrreactores, como se describió anteriormente. Generalmente, los intercambiadores de calor intensivos como aquellos, por ejemplo, del tipo CSE-XR, descritos en el documento EP-A 2113732 cumplen adecuadamente este requisito. Los componentes se dosifican en el reactor generalmente en corrientes de reactivos separadas. Donde hay más de dos corrientes de reactivos, también pueden ser suministrados en una forma conjunta. Las corrientes también pueden dividirse y de esa manera suministrarse en diferentes proporciones en diferentes lugares en el reactor. De esta manera, los gradientes de concentración se establecen deliberadamente, y esto puede llevar a que se complete la reacción.

15 El punto de entrada de las corrientes se puede variar en la secuencia y el desplazamiento en el tiempo. Para el propósito de reacción preliminar y/o de la finalización de la reacción, también es posible combinar dos o más reactores. Hacia el final de la sección de reacción es posible, opcionalmente, suministrar y mezclar otros aditivos deseados que son habituales en la tecnología de recubrimiento. Preferentemente, sin embargo, se añaden los aditivos a un componente de la reacción incluso antes de la reacción real. Tales aditivos son fotoiniciadores, inhibidores, fotoestabilizadores, tales como absorbentes UV y aminas estéricamente impedidas (HALS) y también antioxidantes, cargas y agentes auxiliares de pintura, por ejemplo, agentes anti-sedimentación, agentes de desaireación y/o agentes humectantes, agentes de control de flujo, diluyentes reactivos, plastificantes, catalizadores y también pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. El uso de fotoestabilizadores y de los distintos tipos se describen a modo de ejemplo en A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag, Hanover, 1996.

20 Antes de la combinación/mezcla, las corrientes se pueden acondicionar por medio de un intercambiador de calor. Posteriormente se pueden mezclar con un mezclador intensivo y transportarse a través del reactor, el cual opcionalmente contiene otros elementos de mezcla. Es concebible conectar dos o más reactores en serie. Cada uno de estos reactores se proporciona ventajosamente con medios de refrigeración y/o calefacción, como por ejemplo una chaqueta a través de la cual se hace pasar un fluido de transferencia acondicionado.

30 Con respecto a los elementos de mezcla estáticos y/o dinámicos, se prefiere el uso de un mezclador intensivo (p-mezclador) que produce un mezclado muy rápido de las soluciones de reacción entre sí, evitando así un posible gradiente de concentración radial. Ventajoso en este contexto es la reducción de cizallamiento de la mezcla de reacción en el caso de la utilización de microrreactores/micromezcladores, que, en el caso de los acrilatos sensibles al cizallamiento, tienen como resultado un régimen de operación más fiable y, por otra parte, implica un producto de mayor calidad.

35 Las realizaciones preferidas y otros aspectos de la presente invención se describen a continuación. Se pueden combinar libremente a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

40 En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el primer componente comprende además al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de vinilo aromático y ésteres alifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C. Se prefiere particularmente una combinación de al menos dos monómeros seleccionados entre metacrilato de metilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, estireno y acrilato de butilo.

45 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento se lleva a cabo a una presión de ≥ 0 a ≤ 30 bar y a una temperatura de ≥ -20 °C a ≤ 200 °C. Intervalos de temperatura preferidos son de ≥ 10 °C a ≤ 180 °C y más preferidos de ≥ 50 °C a ≤ 150 °C. Rangos de presión preferidos son ≥ 0 bar a ≤ 15 bar, más preferidos ≥ 1 a ≤ 10 bar.

50 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, existe un tiempo de retardo en la primera sección de ≥ 20 segundos a ≤ 120 minutos. En caso de que haya una segunda sección de retardo como se indica a continuación, el tiempo de retardo en la segunda sección de retardo también puede estar en el rango de ≥ 20 segundos a ≤ 120 minutos. Los valores preferidos para los tiempos de retardo en cada caso son de ≥ 90 segundos a ≤ 90 minutos, más preferentemente de ≥ 5 minutos a ≤ 60 minutos.

55 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento incluye además la etapa de adición de al menos un tercer y un cuarto componente después de la primera sección de retardo, comprendiendo el tercer componente al menos un monómero polimerizable por radicales y comprendiendo el cuarto componente al menos un iniciador y en el que la mezcla resultante se pasa a través de una segunda sección de retardo. La segunda sección de retardo también puede tener una velocidad de transferencia de calor de ≥ 10 kW/(K m³) a ≤ 750 kW/(K m³), preferentemente de ≥ 50 kW/(K m³) a ≤ 500 kW/(K m³) y lo más preferido de ≥ 100 kW/(K m³) a ≤ 300 kW/(K m³).

Preferentemente, el tercer componente comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo, ésteres alifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C, monómeros que contienen grupos hidroxilo y ácido (met)acrílico. Más preferentemente, el tercer componente comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de alquilo, metacrilato de hidroxialquilo, acrilato de alquilo y ácido acrílico. Más particularmente preferida es una combinación de al menos dos monómeros seleccionados entre metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de isobornilo y ácido acrílico.

A este respecto, también se prefiere que la primera sección de retardo y la segunda sección de retardo (residencia/reposo) tengan diferentes temperaturas. El uso de dos o más zonas de calentamiento/enfriamiento independientemente acondicionables hace que sea posible, por ejemplo, enfriar la mezcla de reacción que fluye al comienzo de la reacción, en otras palabras, poco después de la mezcla y eliminar el calor de la reacción que se libera y calentar la mezcla hacia el final de la reacción, en otras palabras, poco antes de la descarga del reactor, con el fin de maximizar la conversión. La temperatura de los medios de enfriamiento y calentamiento puede ser de entre +25 y +250 °C, preferentemente por debajo de +200 °C, además por calentamiento y/o enfriamiento, la temperatura de la mezcla de reacción también se ve influenciada por el calor de la reacción. Dónde estén presentes compuestos etilénicamente insaturados es conveniente no sobrepasar ciertos límites superiores de temperatura, ya que de lo contrario el riesgo de despolimerización indeseable aumenta. Para acrilatos insaturados la temperatura de reacción máxima no debe sobrepasar los niveles de +250 °C. Se prefiere que no exceda de +200 °C.

La presente invención también se refiere a un polímero de vinilo dispersable en agua, obtenible por un procedimiento de acuerdo con la invención. Con respecto a las unidades de monómero que constituyen los polímeros y los iniciadores usados en su fabricación, se hace referencia a la descripción en conexión con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Si el componente o componentes que contienen el monómero comprenden metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de butilo y ácido acrílico (especialmente si los iniciadores comprenden di-terc-butilperoxidociclohexano y/o terc-butilperoxi(etilhexil)carbonato), entonces, los polímeros pueden obtenerse con un peso molecular promedio en número M_n de ≥ 500 g/mol a ≤ 50.000 g/mol, preferentemente de ≥ 1.000 g/mol a ≤ 30.000 g/mol y particularmente preferentemente de ≥ 2.000 g/mol a ≤ 20.000 g/mol (el peso molecular se determina a 23 °C por la técnica de cromatografía de exclusión por tamaño usando tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno como estándar para la calibración).

Del mismo modo, la invención se refiere además al uso de los polímeros de acuerdo con la invención para la fabricación de recubrimientos, adhesivos o sellantes. Ejemplos de sustratos incluyen madera, tableros, metal, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel y espuma. Preferentemente, el sustrato metálico se selecciona del grupo que consiste en acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, acero recubierto con metal de zinc, acero recubierto con aleaciones de cinc y mezclas de los mismos.

Mediante la combinación con agentes de reticulación es posible, dependiendo de la reactividad o, en su caso, del bloqueo de los agentes de reticulación, preparar tanto materiales de recubrimiento de un solo componente (1K) como materiales de dos componentes (2K). Los materiales de recubrimiento 1K para los fines de la presente invención son materiales de recubrimiento en los cuales el componente aglutinante y el componente reticulante pueden almacenarse juntos sin que tenga lugar ninguna reacción de reticulación en un grado marcado o en un grado que sea perjudicial para la aplicación posterior. La reacción de reticulación se lleva a cabo sólo en la aplicación, después de que el agente de reticulación se haya activado. Esta activación puede efectuarse, por ejemplo, elevando la temperatura. Los materiales de recubrimiento 2K para los fines de la presente invención son materiales de recubrimiento en los cuales el componente aglutinante y el componente reticulante tienen que ser almacenados en recipientes separados debido a su alta reactividad. Los dos componentes no se mezclan hasta poco antes de la aplicación, cuando reaccionan en general sin activación adicional. Con el fin de acelerar la reacción de reticulación, sin embargo, también es posible el uso de catalizadores o emplear temperaturas más altas.

Ejemplos de agentes de reticulación adecuados son agentes de reticulación de poliisocianato, policarbodiimidas, resinas de amida y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y resinas de cetona, tales como resinas de fenol formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de éster carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, como se describe en "Lackkunsthärze", H. Wagner, HF Sarx, Carl Hanser Verlag München 1971. Reticulantes preferidos son poliisocianatos.

Los poliisocianatos se pueden utilizar con grupos isocianato libres y/o bloqueados. Tales resinas reticulantes adecuadas incluyen poliisocianatos basados por ejemplo en isoforona diisocianato, hexametileno diisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, bis(4-isocianatociclohexano)metano o 1,3-diisocianatobenceno o basados en poliisocianatos de laca como poliisocianatos que contienen grupos biuret o isocianurato y se derivan de 1,6-diisocianatohexano, isoforona diisocianato o bis(4-isocianatociclohexano)metano o poliisocianatos de pintura que contienen grupos uretano y basados en 2,4- y/o 2,6-diisocianato-tolueno o isoforona diisocianato, por un lado y compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular tales como trimetilolpropano, los propanodiolos o butanodiolos isoméricos o mezclas deseadas de tales compuestos polihidroxílicos, por el otro.

Agentes de bloqueo adecuados para los poliisocianatos indicados son, por ejemplo, alcoholes monovalentes tales como metanol, etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, oximas tales como acetoxima, metil etil cetoxima, ciclohexanona oxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama, fenoles, aminas tales como diisopropilamina o dibutilamina, dimetilpirazol o triazol, y también malonato de dimetilo, malonato de dietilo o malonato de dibutilo.

- 5 Se da preferencia al uso de poliisocianatos hidrófobos o hidrofílicos de baja viscosidad con grupos isocianato libres basados en isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, más preferentemente en isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, ya que en esta forma es posible lograr un nivel de resistencia particularmente alto en la película de recubrimiento. Las ventajas de las dispersiones de aglutinante de la invención se manifiestan con mayor claridad en combinación con estos agentes de reticulación. Estos poliisocianatos tienen generalmente a 10 23 °C una viscosidad de 10 a 3500 mPas. Si es necesario los poliisocianatos pueden emplearse como una mezcla de pequeñas cantidades de disolventes inertes, con el fin de disminuir la viscosidad hasta un nivel dentro del rango establecido. También se puede usar trisocianatononano solo o en mezclas como componente reticulante.

- 15 La resina y la dispersión descrita en este documento son generalmente de suficiente hidrofilia, de modo que la dispersabilidad de las resinas reticulantes, donde las sustancias en cuestión no son solubles en agua o dispersables en agua en cualquier caso, está garantizada. Los poliisocianatos solubles en agua o dispersables en agua se pueden obtener, por ejemplo, mediante modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o grupos de poli(óxido de etileno) y/o grupos de poli(óxido de etileno)/poli(óxido) de polipropileno.

- 20 La hidrofiliación de poliisocianatos, por ejemplo, es posible por reacción con cantidades subestequiométricas de alcoholes poliéter hidrófilos monovalentes. La preparación de poliisocianatos hidrofílicos de este tipo se describe por ejemplo en el documento EP 0 540 985 A1 (pág. 3, línea 55 - pág. 4 línea 5). También muy adecuados son los poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP 0 959 087 A1 (pág. 3 líneas 39 - 51), los cuales se pueden preparar por reacción de poliisocianatos de bajo contenido de monómero con poliéteres alcoholes de poli(óxido de etileno) en condiciones de alofanatización. Las mezclas de poliisocianatos dispersables en agua basados en trisocianatononano, que se describen en el documento DE 100 078 21 A1 (pág. 2 línea 66 - 3 25 pág. línea 5) son adecuadas, como lo son los poliisocianatos hidrofílicos con grupos iónicos (grupos sulfonato, grupos fosfonato), como se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 024 624 A1 (pág. 3 líneas 13 - 33). Una posibilidad adicional es la de hidrofiliación mediante la adición de emulsionantes comerciales.

En principio, por supuesto, también es posible utilizar mezclas de diferentes resinas reticulantes.

- 30 Recubrimientos auxiliares y aditivos habituales se pueden añadir al sistema de recubrimiento acuoso antes, durante o después de su preparación y a los componentes aglutinantes o reticulantes presentes en dicho sistema. Ejemplos incluyen antiespumantes, espesantes, pigmentos, agentes auxiliares dispersantes, agentes de mateado, catalizadores, agentes anti-desprendimiento, agentes anti-sedimentación o emulsionantes.

Otro aspecto de la invención es un artículo recubierto con un polímero reticulado de acuerdo con la invención.

- 35 La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a la siguiente figura y el ejemplo sin desear estar limitado por ella.

La FIG. 1 muestra un ejemplo de una construcción de reactor con el que puede llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. De dos recipientes de depósito 1-1 y 1-2, que contienen por ejemplo, un (met)acrilato de hidroxialquilo, un acrilato y un metacrilato y un inhibidor de peróxido, respectivamente, se alimentan primero los reactivos a un primer elemento de mezcla (1-3) a temperatura ambiente por medio de bombas (no mostrado aquí).

- 40 Un primer elemento de mezcla de este tipo puede ser, por ejemplo, un mezclador de cascada p-estructurado de Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH. Los compuestos etilénicamente insaturados polimerizables por radicales, e iniciadores de peróxido se mantienen en recipientes de depósito separados. Los vasos de depósito 1-1, 1-2 pueden contener otros compuestos tales como, por ejemplo, catalizadores, disolventes, diluyentes reactivos y/o auxiliares. Después de una intensa mezcla de los componentes, la corriente se introduce en una primera sección de retardo (residencia/reposo) (zona de reacción) a 1-4. Aquí la corriente se lleva a una temperatura T1 mediante un 45 intercambiador de calor 1-5. La mezcla de reacción pasa a través de una sección de retardo en la que existen instalados elementos de mezcla 1-8 en ciertos intervalos. Estos pueden ser estructuras de mezclado del tipo descrito en el documento EP 1 284 159. También es posible aquí, alternativamente, usar elementos mezcladores estáticos tales como Kenics o SMX, por ejemplo. La temperatura de la mezcla de reacción está regulada por la temperatura 50 T1 del medio de refrigeración del reactor.

- Después de la primera sección de retardo, el medio de reacción es transportado en una segunda sección de retardo (zona de reacción) 1-6 donde la temperatura es T2. La mezcla de reacción se mezcla con otros componentes de los vasos de depósito 1-7 y 1-9 y existe una intensa combinación en un elemento de mezcla 1-8. El componente 55 adicional puede comprender un acrilato de hidroxialquilo, un acrilato, un metacrilato y ácido acrílico y un inhibidor de peróxido, respectivamente. Los componentes adicionales pueden comprender también auxiliares y/o disolventes.

En la segunda zona de reacción, la mezcla de reacción pasa a través de una sección de retardo definida (residencia/reposo) que consiste en elementos de transferencia de calor 1-5 y elementos de mezcla 1-8 antes de

salir de la zona de reacción. Las temperaturas T1 y T2 y el tiempo de retardo se establecen a fin de maximizar la conversión de los componentes de la reacción.

Ejemplo:

Se prepararon las siguientes soluciones:

Solución de iniciador 1	Peso - %	Gramos
Di-terc-butilperoxiciclohexano	27	102,54
Butilglicol	35	129,23
Nafta	38	142,94
Solución de monómero 1		
Metacrilato de metilo	45	505,8
Metacrilato de hidroxietilo	23	264,42
Acrilato de butilo	32	359,79
Solución de iniciador 2		
Terc-butilperoxi(etilhexil) carbonato	52	26,25
Butilglicol	48	23,75
Solución de monómero 2		
Metacrilato de metilo	27	81,53
Metacrilato de hidroxietilo	39	115,52
Acrilato de butilo	21	64,16
Ácido acrílico	13	38,78

5

El sistema de reacción estaba comprendido por dos reactores Fluitec CSE-XR DN20 que se describe en el documento EP-A 2113732. La solución de monómero 1 (446,45 g/h) y una solución de iniciador 1 (127,90 g/h) se mezclaron en una etapa de mezcla separada y se alimentaron continuamente en el primer reactor. A la corriente de la mezcla de reacción que sale del primer reactor se añadieron la solución de monómero 2 (105,30 g/h) y la solución de iniciador 2 (9,50 g/h) y la mezcla se realizó usando elementos de mezcla. La corriente de la mezcla de reacción resultante se alimentó en el segundo reactor. El primero y el segundo reactor se hicieron funcionar a una temperatura de 143 °C.

El copolímero resultante tenía un peso molecular promedio en peso M_w de 16.286 g/mol y un peso molecular promedio en número M_n de 4611 g/mol (determinación por cromatografía de exclusión de tamaño a 23 °C, utilizando tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno como estándar para la calibración), correspondiente a un índice de polidispersidad de 3,5. Las cantidades de los monómeros residuales se midieron por medio de cromatografía de gases de espacio de cabeza, indicando que cada componente de monómero estaba presente en una cantidad <0,1 % en peso, lo que demuestra la conversión completa.

La FIG. 2 muestra una curva de distribución del peso molecular para el polímero obtenido en el ejemplo (curva fina) y para un polímero de ejemplo comparativo en el que se llevó a cabo la reacción en un procedimiento por lotes (curva gruesa). La comparación de ambas distribuciones de peso molecular demuestra claramente que el procedimiento de polimerización continuo conduce eficazmente a polímeros dispersables en agua que comprenden al menos un polímero de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo o al menos un copolímero de (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo con un peso molecular promedio en número M_n entre 500 y 50.000 g/mol, en el que el procedimiento puede llevarse a cabo como una polimerización por radicales libres a una temperatura entre 80 y 240 °C con un contenido de 0 a 30 % en peso de sustancias inertes frente a una polimerización por radicales libres que conduce a polímeros con menos de 1 % en peso de monómeros residuales con respecto a la resina sólida.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de polímeros de vinilo dispersables en agua, que comprende la etapa de mezclar al menos un primer y un segundo componente y a continuación pasar los componentes mezclados a través de una primera sección de retardo;
- 5 comprendiendo el primer componente al menos un monómero que contiene grupos hidroxilo, polimerizable por radicales;
- y comprendiendo el segundo componente al menos un iniciador;
- caracterizado porque**
- el procedimiento se lleva a cabo como un procedimiento continuo;
- 10 la primera sección de retardo comprende al menos un elemento de mezcla seleccionado del grupo que consiste en elementos de mezcla estáticos y elementos de mezcla dinámicos y la primera sección de retardo tiene una tasa de transferencia de calor de $\geq 10 \text{ kW}/(\text{K m}^3)$ a $\leq 750 \text{ kW}/(\text{K m}^3)$.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer componente comprende además al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo y ésteres alifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, llevado a cabo a una presión de ≥ 0 a ≤ 30 bares y a una temperatura de ≥ 20 °C a ≤ 200 °C.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, que tiene un tiempo de retardo en la primera sección de retardo de ≥ 20 segundos a ≤ 120 minutos.
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 1, que incluye además la etapa de añadir al menos un tercer y un cuarto componente después de la primera sección de retardo, comprendiendo el tercer componente al menos un monómero polimerizable por radicales y comprendiendo el cuarto componente al menos un iniciador y en el que la mezcla resultante se pasa a través de una segunda sección de retardo.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el tercer componente comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo, ésteres alifáticos de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C, monómeros que contienen grupos hidroxilo y ácido (met)acrílico.
7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la primera sección de retardo y la segunda sección de retardo tienen diferentes temperaturas.
- 30 8. Un polímero de vinilo dispersable en agua, obtenible por un procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7.
9. El uso de los polímeros de acuerdo con la reivindicación 8 para la fabricación de recubrimientos, adhesivos o sellantes.
10. Un artículo recubierto con un polímero reticulado según la reivindicación 8.

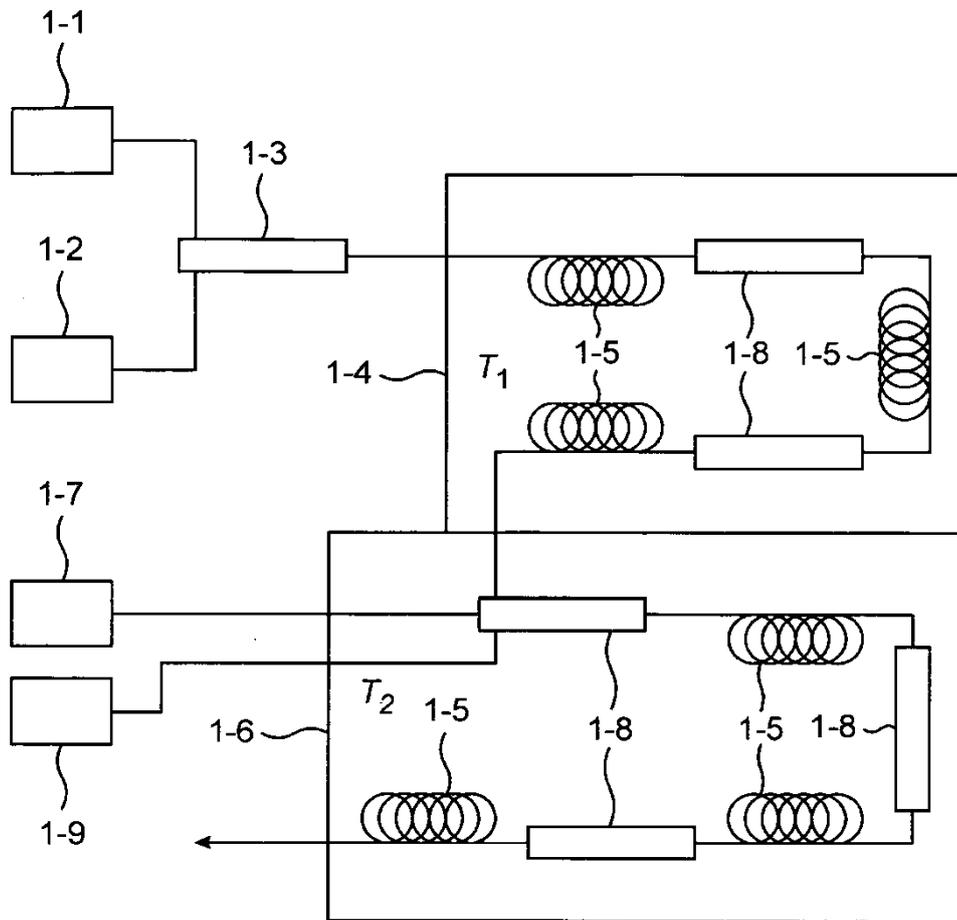


FIG. 1

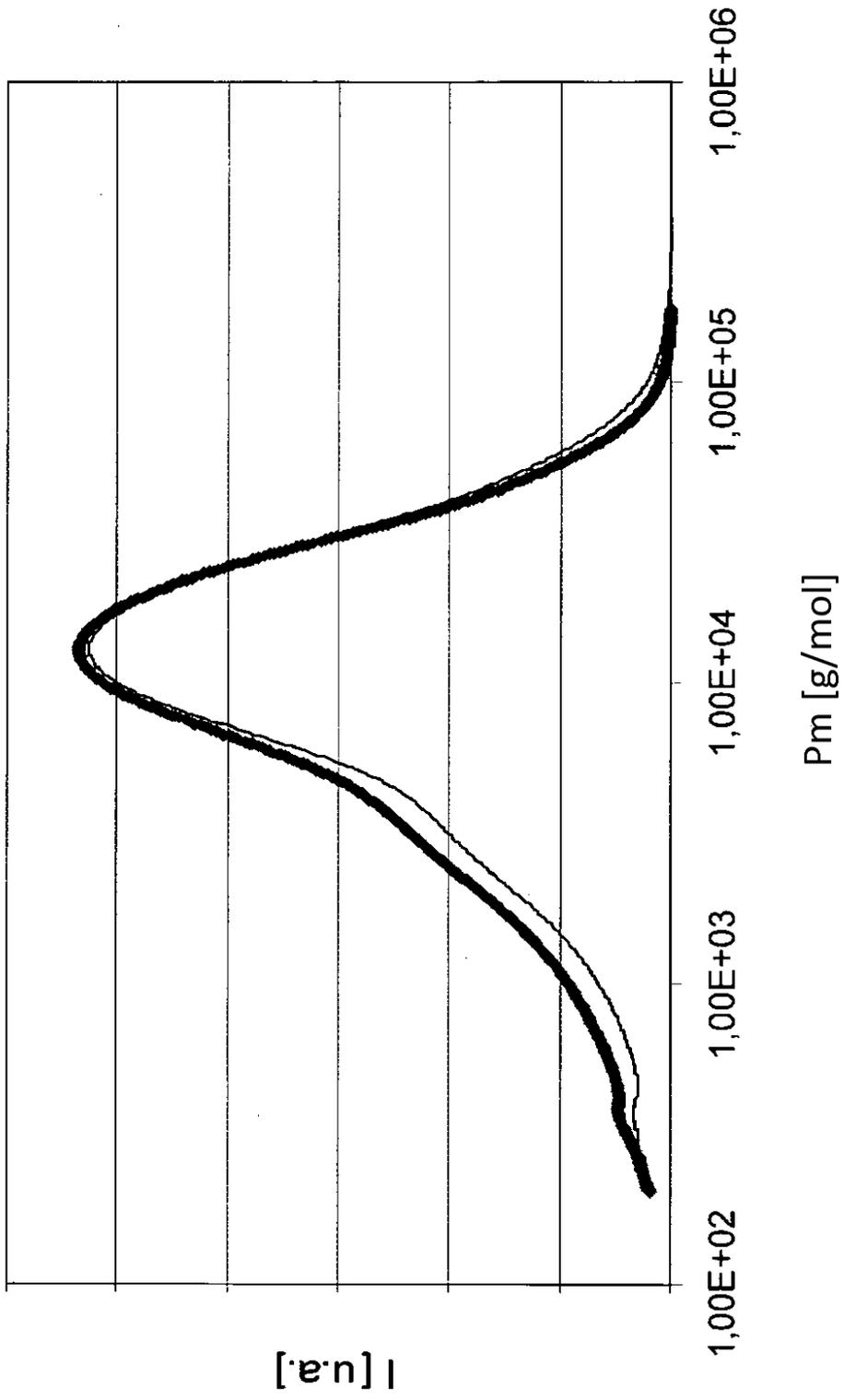


FIG. 2