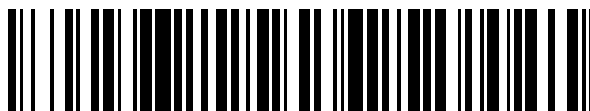


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 584**

51 Int. Cl.:

C08F 218/10 (2006.01)

C09D 131/02 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

C09D 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2017** **E 17075004 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 3363827**

54 Título: **Preparación de copolímeros reticulables de éster ramificado de vinilo y silano de vinilo de curado a temperatura ambiente y uso de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2020

73 Titular/es:

HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
Avenue Jean Monnet, 1
1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE

72 Inventor/es:

HEYMANS, DENIS y
ROMANOWSKA, CATHERINE

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 757 584 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

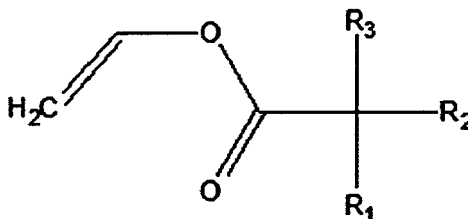
Preparación de copolímeros reticulables de éster ramificado de vinilo y silano de vinilo de curado a temperatura ambiente y uso de los mismos.

La presente invención se refiere al polímero de éster ramificado de vinilo modificado con silano de vinilo. La composición de copolímero puede formularse a la viscosidad deseada que permite la aplicación mediante técnicas estándar de recubrimiento, y la velocidad de curado se optimiza en presencia de un catalizador apropiado. La composición de copolímero que tiene del 15 al 95% en peso de (A) un éster de vinilo de un ácido carboxílico y del 5 al 35% en peso de (B) un silano de vinilo y opcionalmente (C) del 0 al 40% de acetato de vinilo, (D) del 0 al 40% de un éster de acrilato o metacrilato y opcionalmente (E) del 0 al 25% de monómeros de acrilosilano y (F) del 0 al 25% de cualquier otro monómero de vinilo.

El uso de silano en formulaciones de recubrimiento es bien conocido y, especialmente, silano que tiene grupos hidrolizables, estos grupos pueden introducirse en una formulación de recubrimiento realizando una mezcla de polímero basado el mismo con polímeros acrílicos o polímero de vinilo. Los grupos reactivos de silano pueden construirse en una cadena polimérica utilizando un monómero insaturado etilénico tal como silano metacriloxialquilo o silano de vinilo por copolimerización con o bien monómeros acrílicos o bien monómeros de vinilos o una combinación de los mismos. En el documento US 5.886.125 los autores han desarrollado una formulación reticulable que tiene un peso molecular promedio por debajo de 40.000, un valor de hidroxilo de 20 a 160 y un valor de ácido por debajo de 20. La pintura transparente formulada con el copolímero se aplica sobre una base húmeda sobre húmeda recubierta y además se cura durante 30 minutos a 135°C.

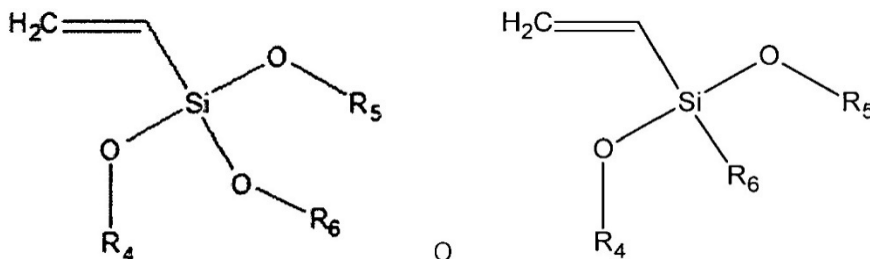
La industria busca reducir el ciclo de curado y especialmente la temperatura para ahorrar energía. La presente invención se refiere a una composición polimérica reticulable que tiene un peso molecular promedio en número entre 5.000 y 40.000 derivada de monómeros A y B, y opcionalmente monómeros C, D, E y F en los que:

A es del 15 al 95% en peso de los monómeros totales que tiene la fórmula:



donde R1, R2, R3 son grupos hidrógeno o alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, oscilando el número total de átomos de carbono de R1, R2 y R3 desde 1 hasta 20 y

B es del 5 al 35% en peso de los monómeros totales de un silano de vinilo que tiene la fórmula:



donde R4, R5 y R6 son grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,

C es del 0 al 40% en peso de acetato de vinilo

D es del 0 al 40% en peso de un éster de metacrilato/o acrilato

E es del 0 al 25% en peso de un acrilosilano tal como acrilopropil trimetoxi silano, acrilopropil trietoxisilano y similares.

F es del 0 al 25% de cualquier otro monómero de vinilo

Intervalos preferidos de A, B, C, D, E y F son:

A es del 15 al 95%;

B es del 5 al 35%;

5 C es del 0 al 40%, y

D es del 0 al 40%.

E es del 0 al 25%

10 F es del 0 al 25%

Donde el total de monómero B y E oscila del 5 al 35% y el total de monómeros A y C asciende a al menos el 50%

15 Intervalos más preferidos de monómeros son:

A es del 40 al 90%;

20 B es del 5 al 30%;

C es del 0 al 40%, y

D es del 0 al 40%

25 E es del 0 al 25%

F es del 0 al 25%

Donde el total de monómero B y E oscila del 10 al 30%.

30 El intervalo más preferido de monómeros es

A es del 50 al 85%;

35 B es del 5 al 30%;

C es del 0 al 40%,

D es del 0 al 20%

40 E es del 0 al 25%

F es del 0 al 25%

45 Donde el total de monómero B y E oscila del 15 al 30%

Silanos de vinilos preferidos (B) donde R4, R5 y R6 son grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

50 Los ésteres de vinilos preferidos (A) son aquellos derivados de ácidos ramificados como el ácido piválico, 2-etilhexanoico, ácido Versatic (marca registrada de Hexion Inc.) donde los átomos totales de carbono en R1, R2 y R3 son 7, 8, 9 y 10. Los ácidos ramificados más preferidos son Versatic 9 o Versatic 10.

Los pesos moleculares en número promedio preferidos de las resinas de copolímero son 5.000 y 25.000.

55 Más particularmente, la composición del copolímero está libre de grupos hidroxilo.

Esta invención también se refiere a una formulación de recubrimiento que comprende el copolímero basándose en los monómeros A, B, C, D, E y F en una relación de peso de entre el 10 y el 90%, del 0,1 al 3% de un catalizador y la diferencia con el 100% es un disolvente orgánico, una mezcla de disolventes orgánicos, pigmentos, cargas y aditivos de pintura.

60 Esta invención también se refiere a un sistema de envase que tiene una vida útil prolongada de al menos un mes que comprende una formulación de recubrimiento que comprende el copolímero basándose en los monómeros anteriores A y B en una relación de peso de entre el 10 y el 90%, del 0,5 al 3% de un catalizador y la diferencia con el 100% es un disolvente orgánico, una mezcla de disolventes orgánicos, pigmentos, cargas y aditivos de pintura.

65

El catalizador para la formulación de recubrimiento puede seleccionarse de: ácido fuerte, ácido de Lewis y aminas como SiliXan Cat 240 (SiliXan GmbH), Nacure 4054, Nacure 5076, TYZOR TNBT, TYZOR 9000, K-Kat 670 (King Industries), DBTDL (dibutilo de estaño dilaurato) (Sigma Aldrich), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Sigma).

- 5 El catalizador más preferido para un sistema de envase para formulación de recubrimiento es Nacure 4054.

Se observa una vida útil prolongada, más de 6 meses, en contenedores cerrados.

Experimental

10 **Ejemplos 1 a 3:** en un reactor de cristal de 2 L equipado con un agitador y un flujo de entrada de nitrógeno. El disolvente (parte 1) se vierte en el reactor y se aplica una capa de nitrógeno (101n/h). El agitador se ajusta a 80 RPM. La temperatura se ajusta a 115°C. La mezcla de monómeros I se prepara mezclando los monómeros, de la parte 3 y el iniciador. Una vez se alcanza la temperatura dentro del reactor, se añade una dosis de (parte 2) y se detiene el flujo de nitrógeno. Después comienza la adición de mezcla de monómeros I. Los primeros 30 minutos, el caudal es dos veces más rápido; después se reduce a su flujo normal durante 2h 30 y finalmente se reduce en otro 50% durante la última hora. Al final de la adición, el potenciador compuesto por el iniciador y el disolvente (parte 5) se añade durante 1 hora a 115°C. Luego, el reactor se mantiene a 115°C durante una hora. Finalmente, el reactor se enfría por debajo de 80°C.

20 **Ejemplo 4:** en un reactor cristal de 3 L equipado con un agitador y un flujo de entrada de nitrógeno. El disolvente (parte 1) se vierte en el reactor y se aplica una capa de nitrógeno (101 n/h). El agitador se ajusta a 80 RPM. La temperatura se ajusta a 115°C. La mezcla de monómeros I se prepara mezclando los monómeros, de la parte 3 y el iniciador. Una vez se alcanza la temperatura dentro del reactor, se añade una dosis de (parte 2) y se detiene el flujo de nitrógeno. Después se añade la mezcla de monómeros I al reactor durante un período de 5 horas. Al final de la adición, el potenciador compuesto por el iniciador y el disolvente (parte 5) se añade durante 1 hora a 115°C. Luego, el reactor se mantiene a 115°C durante una hora. Finalmente, el reactor se enfría por debajo de 80°C.

30 **Ejemplo comparativo 5:** en un reactor de cristal de 2 L equipado con un agitador y un flujo de entrada de nitrógeno. El disolvente (parte 1) se vierte en el reactor y se aplica una capa de nitrógeno (101 n/h). El agitador se ajusta a 120 RPM. La temperatura se ajusta a 115°C. La mezcla de monómeros I se prepara mezclando monómeros de la parte 3 y el iniciador. La mezcla de monómeros II se prepara mezclando los monómeros de parte 4 y el iniciador. Una vez se alcanza la temperatura dentro del reactor, se añade una dosis de iniciador (parte 2) y se detiene el flujo de nitrógeno. Después se añade la mezcla de monómeros I en la mezcla de monómeros I durante un período de 3 horas. Simultáneamente, la mezcla de monómeros I se añade al reactor durante un período de 4 horas. Al final de la adición, el potenciador compuesto por el iniciador y el disolvente (parte 5) se añade durante 1 hora a 115°C. Luego, el reactor se mantiene a 115°C durante una hora. Finalmente, el reactor se enfría por debajo de 80°C.

40 **Ejemplos comparativos 6 y 7:** en un reactor de cristal de 2 L equipado con un agitador y una entrada de flujo de nitrógeno. El disolvente (parte 1) se vierte en el reactor y se aplica una capa de nitrógeno (101 n/h). El agitador se ajusta a 80 RPM. La temperatura se ajusta a 115°C. La mezcla de monómeros I se prepara mezclando los monómeros, de la parte 3 y el iniciador. Una vez se alcanza la temperatura dentro del reactor, se añade una dosis de (parte 2) y se detiene el flujo de nitrógeno. Después se añade la mezcla de monómeros I al reactor durante un período de 4 horas. Al final de la adición, el potenciador compuesto por el iniciador y el disolvente (parte 5) se añade durante 1 hora a 115°C. Luego, el reactor se mantiene a 115°C durante una hora. Finalmente, el reactor se enfría por debajo de 80°C.

50 **Procedimiento para la formulación de recubrimiento:** La resina se diluye en primer lugar con el disolvente (de la síntesis) a una viscosidad entre 300 y 400 cps. Luego, el catalizador se añade a la resina diluida a un nivel del 0,05 al 3% activo. Posteriormente, la resina formulada se aplica sobre un panel a 100um húmedo con una varilla Mayer y se deja secar a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$

Tabla 1: características de resinas y rendimiento de recubrimiento

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. C 5	Ej. C 6	Ej. C 7
Parte 1							
Acetato de butilo	210	210	315	308	395	391,9	393,4
Parte 2							
TBPin	4	4	6	8,7	4,4	3,9	4,4
Parte 3 (mezcla de monómeros I)							
Veova 9	-	333,5	-	-	222,3	734,8	-
Veova 10	711	333,5	733,5	-	277,9	-	-

VeoVa EH	-	-	-	1463	-	-	-
VAM	-	-	333	-	-	-	-
Metacrilato de metilo	-	-	-	-	74	-	591,2
Acrilato de butilo	-	-	-	-	-	-	147,8
viniltrimetoxisilano	178	110,7	267	243,5	246,4	-	-
metacrilopropiltrimetoxisilano	-	110,7	-	243,5	-	244,9	246,4
TBPIN	14,6	14,6	21,9	32,1	8,1	15,6	16,2
Parte 4 (mezcla de monómeros II)							
VeoVa 9	-	-	-	-	74,1	-	-
VeoVa 10	-	-	-	-	92,6	-	-
TBPIN	-	-	-	-	8,1	-	-
Parte 5							
TBPIN	53	35,2	52,8	77,4	39,1	39,2	39,0
Acetato de butilo	37,5	25	37,5	55	53,6	53,9	53,6
Resultados de ensayo							
Sólidos (%)	79,5	80	80	85,1	70	70,0	70,0
Viscosidad (cps)	1000	4 500	5 200	5 000	200	2 200	40 000
Monómeros residuales (ppm)	DD *	300	DD *	250	1200	200,0	7 200
Mw (g/mol) [Norma DIN 55672]	11 500	15 600	23 00	48 000	8 400	25 500	80 000
Mn (g/mol) [Norma DIN 55672]	5 000	6 500	7 500	8 300	4 000	10 000	20 500
vida de endurecimiento en recipiente (meses)	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6	limitada	0
Dureza después de 24h de secado (s)	15	58	28	30	31	120	NE **
MEK doble frotación después de 7 días de secado (número de ciclos) [ASTM D4752]	NE**	74	39	24	NE **	111	NE **
MEK doble frotación después de 30 días de secado (número de ciclos) [ASTM D4752]	98	98	NE **	NE **	NE **	NE **	NE **
* DD = Debajo de la detección ** NT = No ensayado							

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo 5 del documento US 5 886 125)

- 5 En un reactor de cristal de 1 L equipado con un agitador y una entrada de flujo de nitrógeno. El disolvente (parte 1) se vierte en el reactor y se aplica una capa de nitrógeno (101 n/h). El agitador se ajusta a 70 RPM y la temperatura a 125°C. La mezcla de monómeros se prepara mezclando entre sí los ingredientes de la parte 2. Una vez se alcanza la temperatura dentro del reactor, se detiene el flujo de nitrógeno y se añade la mezcla de monómeros al reactor durante un período de 5 horas. Durante la adición, la temperatura se incrementa en 2°C cada minuto hasta el reflujo y la temperatura entonces se mantiene el resto del tiempo de alimentación. Al final de la adición, la parte 3 se añade para el enjuague. La temperatura todavía se mantiene en el reflujo durante 10 minutos. Posteriormente, la parte 4, compuesta por el iniciador y el disolvente, se añade durante 20 minutos. Al final de la adición, la parte 5 se añade para el enjuague y la temperatura se mantiene entonces en el reflujo durante otras 2 horas. Se añade la parte 6 y el reactor finalmente se enfría por debajo de 80°C.
- 10
- 15 Procedimiento para la formulación de recubrimiento igual que para los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 5 a 7.

Tabla 2: Ejemplo comparativo

Ej. 8	
Parte 1	
Solvesso 100	80
Parte 2	
VeoVa 10	509,4

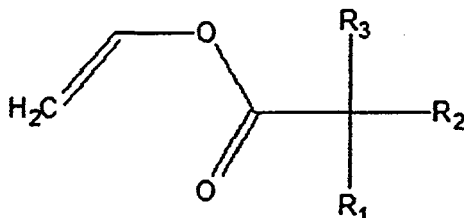
ES 2 757 584 T3

viniltrimetoxisilano	127,4
Solvesso 100	28
Luperox DI	27,2
Parte 3	
Solvesso 100	8
Parte 4	
Solvesso 100	4,8
Luperox DI	3,2
Parte 5	
Solvesso 100	12,7
Parte 6	
Solvesso 100	58
Resultados de ensayo	
Sólidos (%)	78,3
Viscosidad (cps)	600
Mw (g/mol) [Norma DIN 55672]	2 900
Mn (g/mol) [Norma DIN 55672]	1 400
Dureza después de 24h de secado (s)	no curado
MEK doble frotación después de 7 días de secado (número de ciclos) [ASTM D4752]	no curado

REIVINDICACIONES

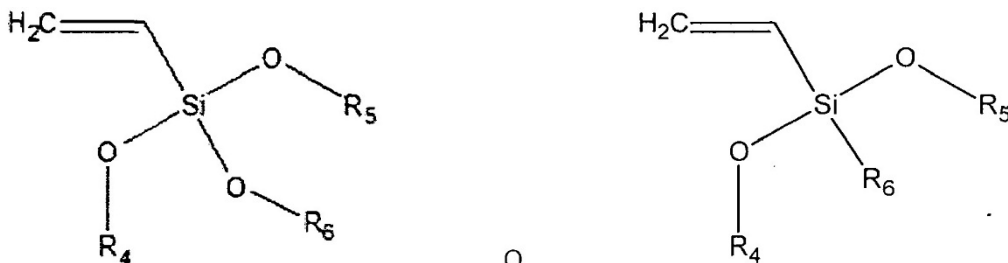
1. Composición polimérica reticulable que tiene un peso molecular promedio en número entre 5.000 y 40.000 (según la norma DIN 55672) derivada de monómeros A, B, C, D, E y F en la que:

A es del 15 al 95% en peso de los monómeros totales que tienen la fórmula:



donde R1, R2, R3 son grupos hidrógeno o alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, oscilando el número total de átomos de carbono de R1, R2 y R3 desde 1 hasta 20 y

B es del 5 al 35% en peso de los monómeros totales de un silano de vinilo que tiene la fórmula:



donde R4, R5 y R6 son grupos alquilo o alquiloxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,

C es del 0 al 40% en peso de acetato de vinilo

D es del 0 al 40% en peso de un éster de metacrilato/o acrilato

E es del 0 al 25% en peso de un monómero de acrilosilano.

F es del 0 al 25% en peso de cualquier otro monómero de vinilo

2. Composición según la reivindicación 1 en la que los intervalos de A a F son:

A es del 15 al 95%,

B es del 5 al 35%,

C es del 0 al 40%,

D es del 0 al 40%,

E es del 0 al 25%,

F es del 0 al 25%,

en la que el total de monómero B y E oscila del 5 al 35% y el total de monómero A y C asciende a al menos el 50%.

3. Composición según las reivindicaciones 1 o 2 en la que ésteres de vinilo (A) son aquellos derivados de ácidos ramificados con un total de átomos de carbono en R1, R2 además R3 oscila de 6 a 12.

4. Composición según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizada porque el monómero B es de trimetoxisilano de vinilo o trietoxisilano de vinilo.

5. Formulación de pintura 1K con curado por humedad, que comprende la composición según cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 4 en una relación de peso de entre el 10 y el 90%, el 0,1 y el 3% de un catalizador y la diferencia con respecto al 100% es un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, cargas de pigmentos y aditivos de pintura.

- | | | |
|----|----|---|
| 5 | 6. | Formulación de pintura 1K según la reivindicación 5 caracterizada porque el catalizador se selecciona de: ácido de fosfato, ácido sulfónico, complejo de Zn, complejo de organoestaño, complejo de titanato o amino-silano, el más preferido es el catalizador de tipo ácido de fosfato para una formulación de pintura de sistema de envase. |
| 10 | 7. | Procedimiento para realizar la composición según las reivindicaciones 1 a 4 por polimerización radical a una temperatura entre 100°C y 140°C. |
| | 8. | Procedimiento de endurecimiento de la formulación de pintura 1K según la reivindicación 5 a una temperatura por debajo de 60°C en presencia de humedad ambiental. |