

346172

P - 36.556

1928S/PCR

346172

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE  
COPOLIMEROS DE ETILENO Y ACIDO ACRILICO" (Clase In-  
ternacional C08f)



Esta invención se refiere a un procedimiento  
continuo para la preparación de copolímeros de etileno  
y ácido acrílico del tipo en el cual el etileno, ácido  
acrílico y un iniciador productor de radicales libres son,  
5 a una presión por encima de 800 atmósferas, alimentados  
continuamente a un autoclave y mezclados con una mezcla  
de reacción ya presente en él bajo condiciones de polime-  
rización, siendo descargado de modo continuo el producto  
de polimerización desde el autoclave, y la invención se  
10 refiere particularmente al uso de unas condiciones de  
polimerización específicas dentro de la autoclave, por lo  
cual se obtiene un producto mejorado.

La invención se refiere también a copolímeros  
de etileno y ácido acrílico, que tienen una nueva combi-  
15 nación de propiedades físicas y que pueden prepararse  
por el procedimiento de la invención.

Los copolímeros de etileno y ácido acrílico  
preparados anteriormente de acuerdo con tal procedimiento  
tienen un módulo de elasticidad de menos de  $1050 \text{ kg/cm}^2$   
20 y han de distinguirse de los copolímeros preparados en un  
procedimiento discontinuo en un autoclave y de los prepa-  
rados en un procedimiento continuo en un reactor tubular,  
porque son menos rígidos en consistencia, pero mucho mas  
robustos, como se indica por su alargamiento a la rotura  
25 por tracción.

Un objeto de la invención es proporcionar un  
procedimiento continuo de polimerización en un autoclave  
por el cual se obtienen copolímeros de etileno y ácido  
acrílico que tienen un módulo de elasticidad de mas de  
30  $1500 \text{ kg/cm}^2$ . Otro objeto de la invención es hacer posible

16-11-67

346172



preparar polímeros de dicho tipo que tienen también un alargamiento a la rotura por tracción de más de 350%.

Otro objeto todavía de la invención es proporcionar nuevos copolímeros de etileno y ácido acrílico, que tienen  
5 un índice de fusión ASTM D 1238 mayor que 5, un módulo de elasticidad de más de 2000 Kg/cm<sup>2</sup> y un alargamiento a la rotura por tracción por encima de 350%.

La invención consiste en un procedimiento para la preparación continua de copolímeros de etileno y ácido acrílico, en el cual el etileno, el ácido acrílico y un iniciador productor de radicales libres se alimentan,  
10 a una presión superior a 800 atmósferas, continuamente a un autoclave, en el cual se mezclan con una mezcla de reacción ya presente en él, y se calientan a la temperatura de polimerización, realizándose la polimerización  
15 a una presión p entre 1000 y 10.000 atmósferas, una temperatura T entre 150 y 290°C y una relación de ácido de etileno/ácido acrílico tal que el número de moles por ciento de ácido acrílico que se incorporan al copolímero  
20 (M) está entre 0,1 y 10 y en el cual p, T y M satisfacen la relación:  $0,05p - T - 11M + 166 \geq 0$ .

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente a una presión entre 1500 y 3000 atmósferas y una temperatura entre 170 y 220°C, siendo la  
25 relación de etileno a ácido acrílico en la mezcla de reacción tal que el copolímero formado contiene 2-5 moles % de ácido acrílico. Bajo estas condiciones se obtienen copolímeros que combinan una buena rigidez con una buena resistencia o tenacidad.

30 La polimerización puede realizarse en la misma



21 NOV 1957

5 instalación y por las mismas técnicas que la homopolimerización correspondiente del etileno. Así, ejemplos de iniciadores de reacción apropiados son el oxígeno y los peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, peróxidos de lauroilo, peróxidos de butilo dterciario, peróxidos de capriloilo y perbenzoato de butilo terciario. Pueden emplearse también los compuestos azoicos para este fin. Si se desea, pueden incorporarse agentes de transferencia de cadena y anti-oxidantes en la mezcla de reacción.

10

Se proporciona el siguiente ejemplo de la invención:

Se realizaron una pluralidad de operaciones, en las cuales se polimerizó continuamente una mezcla de etileno y ácido acrílico en un autoclave de un litro bajo una presión de 1600 atmósferas. Se usó peróxido de capriloilo en forma de una disolución de 200 gr/litro en una mezcla de partes iguales de benzeno y ciclohexano, como iniciador. El ácido acrílico fue alimentado al autoclave, como tal o después de diluirse con iso-octano. Se usó propano como agente de transferencia de cadena.

15

20

Las condiciones de reacción y las propiedades de los productos se recopilan en la tabla adjunta. Se midieron las propiedades físicas usando los siguientes métodos de prueba:

25

Prueba: Índice de fusión

Método: ASTM D 1238-62T

Densidad

ASTM 1505

346172



	Temperatura Vicat	ISO R 306
	Módulo de elasticidad	ASTM D 638-64 T
	Energía al impacto por tracción	DIN 53448
5	Alargamiento a la rotura	ISO DR 468

346172



2

Operación número	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura de polimerización	180	180	180	182	182	190	175
Suministro de etileno	13,7	13,7	14,0	14,2	13,9	14,3	14,0
Suministro de propano	1,9	1,9	1,6	1,4	1,7	1,4	1,6
Suministro de iso-octano	-	-	-	0,160	0,350	-	-
Suministro de ácido acrílico	0,425	0,425	-	0,200	0,530	0,520	0,450
Cristalinidad	28	22	-	25	16	18	23
Contenido en ácido acrílico del polímero	3,0	3,6	-	2,9	5,5	4,6	3,4
Índice de fusión	12,0	13,6	24	1,0	75	38	9,9
Densidad	0,9395	0,9441	0,9309	0,9360	0,9487	0,9597	0,9433
Temperatura Vicat	89	81	108	90	68	75	83
Módulo de elasticidad	3660	3010	4250	3250	2190	1660	3130
Energía de impacto - tracción	1000	450	25	900	900	1450	1200
Alargamiento a la rotura	440	425	60	390	450	520	400

346172

346172

Operación número		1
Temperatura de polimerización	°C	180
Suministro de etileno	kg/h	13,7
Suministro de propano	kg/h	1,9
Suministro de iso-octano	kg/h	-
Suministro de ácido acrílico	kg/h	0,425
Cristalinidad	%	28
Contenido en ácido acrílico del polímero	moles %	3,0
Índice de fusión	dg/min	12,0
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0,9395
Temperatura Vicat	°C	89
Módulo de elasticidad	kg/cm <sup>2</sup>	3660
Energía de impacto - tracción	kgcm/cm <sup>2</sup>	1000
Alargamiento a la rotura	%	140

346172



		1	2	3	4	5	6	7
	gC	180	180	180	132	132	190	175
	kg/h	13,7	13,7	14,0	14,2	13,9	14,3	14,0
	kg/h	1,9	1,9	1,6	1,4	1,7	1,4	1,6
	kg/h	-	-	-	0,160	0,350	-	-
	kg/h	0,425	0,425	-	0,200	0,530	0,520	0,450
	%	28	22	-	25	16	18	23
el polímero	moles %	3,0	3,6	-	2,9	5,5	4,6	3,4
	dg/min	12,0	13,6	24	1,0	75	38	9,9
	g/cm <sup>3</sup>	0,9395	0,9441	0,9309	0,9360	0,9487	0,9597	0,9433
	gC	89	81	108	90	68	75	83
	kg/cm <sup>2</sup>	3660	3010	4250	3250	2190	1660	3130
	kgcm/cm <sup>2</sup>	1000	450	25	900	900	1450	1200
	%	440	425	60	390	450	520	400

346172

21 NOV



Los copolímeros de etileno y ácido acrílico obtenidos de acuerdo con la invención son menos cristalinos y menos rígidos que el polietileno preparado bajo las mismas condiciones de reacción. De modo sorprendente, sin embargo, la rigidez decrece mucho menos que la cristalinidad por la incorporación del ácido acrílico.

Los copolímeros preparados de acuerdo con la invención pueden usarse para toda clase de aplicaciones que requieran una combinación favorable de rigidez y resistencia, aún con índices de fusión relativamente altos. Pueden prepararse copolímeros particularmente apropiados por el procedimiento de acuerdo con la presente invención y que muestran una combinación muy favorable de propiedades, que se reivindican como nueva, son copolímeros que tienen un índice de fusión mayor que 5, un módulo de elasticidad de mas de 2000 kg/cm<sup>2</sup> y un alargamiento a la rotura por tracción por encima de 350%.

Los copolímeros preparados de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden transformarse en objetos formados, por ejemplo por extrusión, moldeo por inyección o moldeo por soplado, que son mucho mas resistentes que los objetos hechos a partir de homopolímeros de etileno que tienen la misma rigidez, A partir de tales copolímeros pueden hacerse películas que tienen mejores propiedades ópticas que las películas hechas de polietileno. Mezclando los copolímeros con un agente de soplado y permitiendo a continuación que se expandan en el estado fundido, pueden obtenerse productos espumados. Pueden convertirse en ionómeros por neutralización parcial o completa del ácido acrílico contenido en ellos, por ejemplo,

16-11-67

346172

21 NOV.



por el procedimiento descrito en la memoria de la patente del Reino Unido Nº 1011981.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 18 de Octubre de 1966, Nº 66-14676, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

---

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la preparación continua de copolímeros de etileno y ácido acrílico, en el cual etileno, ácido acrílico y un iniciador productor de radicales libres se alimentan de modo continuo, a una presión por encima de 800 atmósferas, a un autoclave, en el cual se mezclan con una mezcla de reacción ya presente en él, y se calientan a la temperatura de polimerización, realizándose la polimerización a una presión p entre 20 1000 y 10.000 atmósferas, una temperatura T entre 150 y 290°C y una relación de etileno a ácido acrílico tal que el número de moles por ciento de ácido acrílico que son incorporados en el copolímero (M) es entre 0,1 y 10, y en el cual p, T y M satisfacen la relación: 25  $0,05p - T - 11M + 166 \geq 0$ .

346172



5 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la polimerización se realiza a una presión entre 1500 y 3000 atmósferas y a una temperatura entre 170 y 220°C, siendo la relación de etileno/ácido acrílico en la mezcla de reacción tal que el copolímero formado contiene desde 2 hasta 5 moles % de ácido acrílico.

3.- Un procedimiento para la preparación continua de copolímeros de etileno y ácido acrílico.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 21 NOV 1967  
P.A.

Alberto de Quintanilla

346 172

16-11-67

IAG/