

416353



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 504-Sp.

Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 F

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de polímeros de monó-  
meros etilénicamente insaturados,

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento  
para la obtención de polímeros de monómeros etilénic  
amente insaturados a base de ésteres alquenoiloxiben-  
cildenmalónicos, que son útiles como absorbedores de  
5. rayos ultravioleta para la estabilización de mate-



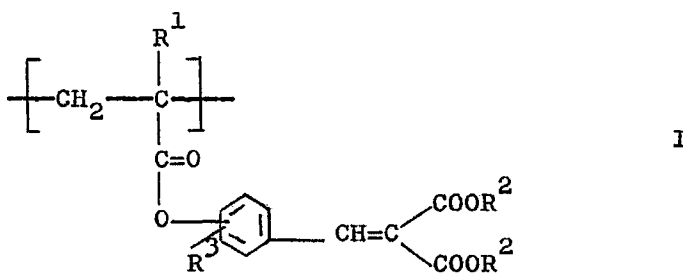
riales sintéticos.

Los nuevos polímeros se obtienen por homopolimerización de ésteres alquenoiloxibencilidenmalónicos o bien por copolimerización de estos compuestos con otros monómeros etilénicamente insaturados. Debido a la incorporación por polimerización de los mencionados derivados de éster malónico contienen los polímeros grupos absorbentes de la luz ultravioleta.

5.

Estos grupos absorbentes de la luz ultravioleta se pueden representar, por ejemplo, por la siguiente fórmula I

10.



15.

en la que R<sup>1</sup> significa hidrógeno, alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>2</sup> significa alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, cicloalquilo, tal como ciclohexilo, R<sup>3</sup> significa hidrógeno, alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, alcoxilo con C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> ó halógeno, tal como cloro o bromo.

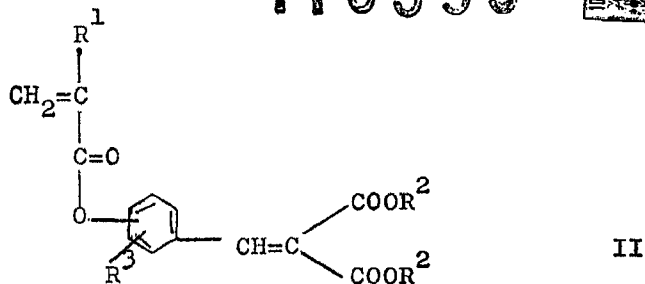
20.

Polímeros preferentes con grupos de fórmula general I son aquellos en los cuales R<sup>1</sup> significa hidrógeno o grupos metilo, R<sup>2</sup> significa grupos metilo, etilo o n-octilo y R<sup>3</sup> significa hidrógeno o grupos metoxi.

25.

Los absorbedores de luz ultravioleta polímeros de la presente invención se obtienen, por ejemplo, por homo- o bien copolimerización, según procedimientos en si conocidos, de un 5 a 100 % en peso de un monómero absorbedor de la luz ultravioleta de fórmula general II

416353



en la que  $R^1$  significa, alquilo con  $C_1$  a  $C_4$ ,  $R^2$  significa alquilo con  $C_1$  a  $C_{12}$ , cicloalquilo, tal como ciclohexilo,  $R^3$  significa hidrógeno, alquilo con  $C_1$  a  $C_8$ , alcoxi con  $C_1$  a  $C_8$  ó halógeno, tal como cloro o bromo, con un 95 a 0 % en peso de uno o varios conómeros.

5.

Se conocen un gran número de absorbedores de ultravioleta (vease, por ejemplo, DT-OS 1 544 605 ó DT PS 1 087 902) que sin embargo, tienen una serie de desventajas. Así se pueden observar, por ejemplo, amarilleamientos y amarronamientos bajo continúa solicitud de la temperatura. Otra desventaja de muchos absorbentes de ultravioleta hasta ahora conocidos consiste en la volaticidad, lo que conduce a considerables dificultades (evaporación, migración, etc) especialmente a temperaturas de elaboración más elevadas.

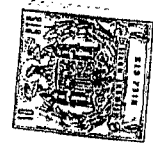
10;

15.

Los absorbentes de ultravioleta polímeros según la presente invención son por el contrario estables a la sublimación y, por lo tanto, no muestran ninguna tendencia a la migración fuera de los sustratos polímeros a estabilizar. Además, en los polímeros según la presente invención no se aprecia el amarronamiento observado en los productos estabilizados contra la luz ultravioleta bajo larga solicitud de temperatura.

20.

Otra característica sorprendente de la invención con-

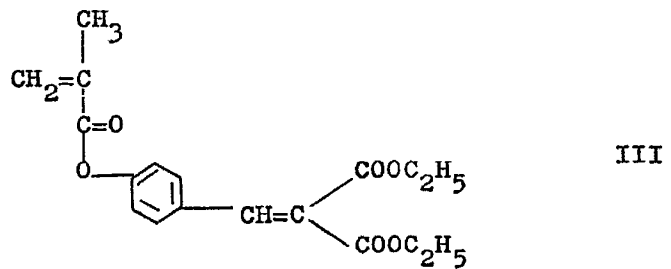


siste en que el coeficiente de extinción de los polímeros según la presente invención, teniendo en consideración la proporción absorbente de luz ultravioleta, se encuentre siempre claramente sobre el coeficiente de extinción de las correspondientes mezclas de monómeros.

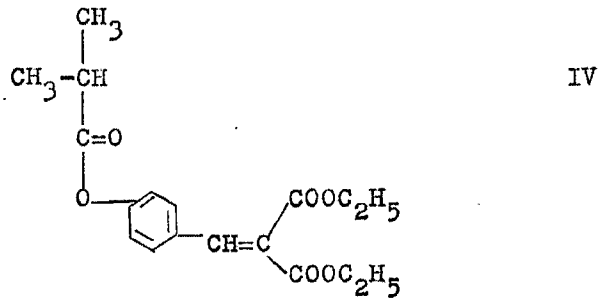
5.

Así se aprecia, por ejemplo, (vease la tabla más abajo) que los copolímeros de metacrilato de metilo (MMA) con distintas cantidades del compuesto eficaz contra la luz ultravioleta de fórmula III

10.



muestran un coeficiente de extinción claramente superior a lo que era de esperar en comparación con la estructura presente en el polímero, que está caracterizada por el compuesto modelo de fórmula IV



Composición de los copolímeros:

% en peso III	% en peso MMA	Contenido en III de eficacia ultravioleta determinado en el policarbonato: % en peso
5	95	11
10	90	17
50	50	60
100	-	109

416353



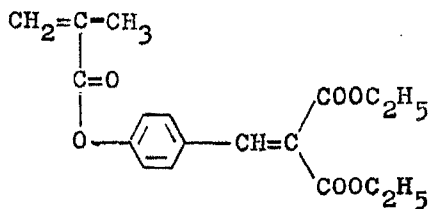
Mediante mezclado de IV en un metacrilato de polimetilo, por el contrario, se halla, según análisis de ultravioleta, tal y como es de esperar, una extinción correspondiente a la proporción empleada.

5. Mediante los polímeros según la presente invención se logra, por lo tanto, una absorción de luz ultravioleta considerablemente mejorada con el mismo contenido en sustancia eficaz contra la luz ultravioleta.

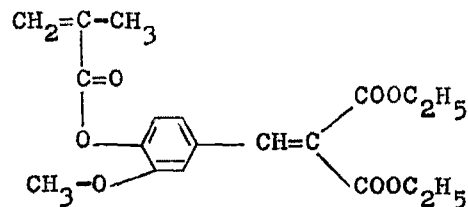
10. Otra ventaja de la invención consiste en que, mediante la selección de comonómeros en cada caso adecuados, se puede influenciar y mejorar la compatibilidad de los copolímeros absorbentes de la luz ultravioleta con los productos (materiales sintéticos) a estabilizar.

15. Los ésteres alquenoiloxibencilidenmalónicos se pueden obtener, según procedimientos en si conocidos, por creación de bisésteres de ácido malónico con hidroxibenzaldehidos (Org. Reactions, Vol.XV, 1967, pág. 332) y reacción, a continuación, con cloruro de ácido acrílico o ácido metacrílico.

20. Ejemplos de ésteres alquenoiloxibencilidenmalónicos adecuados son los compuestos de las fórmulas siguientes

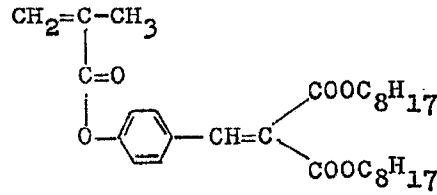


V

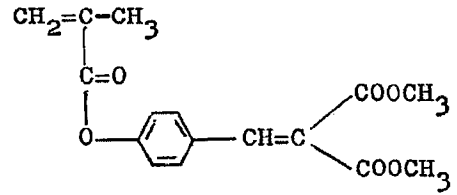


VI

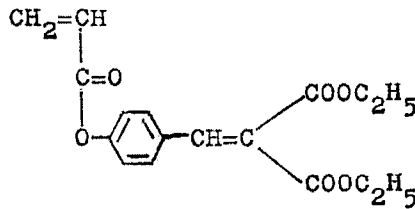
416353



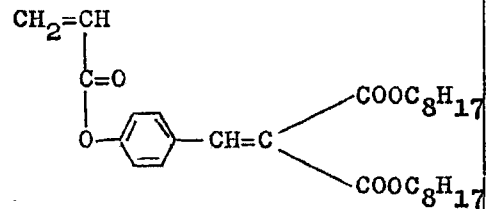
VII



VIII



IX



X

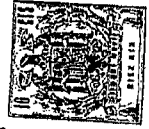
- Comonómeros radicalmente polimerizables, adecuados para la obtención de los copolímeros según la presente invención, son las monoolefinas, tales como etileno, propileno, isobutileno; ésteres de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo y benzoato de vinilo, o bien vinilmetil-, -etil- e -isobutiléter; los aromatos de vinilo, tales como estireno, -metilestireno, viniltolueno, p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, o-cloroestireno y 2,5-dicloroestireno.
- 5.
10. Son especialmente adecuados los copolímeros obtenidos bajo empleo de monómeros de vinilo que contienen grupos epóxido, ya que, además de una estabilización contra los rayos ultravioleta, se presenta una claridad de color y brillantez de color claramente mejorada, al mismo tiempo que también se
15. mejoran las propiedades mecánicas. Monómeros de vinilo que contienen grupos epóxido adecuados son, por ejemplo; ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (glicidilmetacrilato), especialmente el acril- y metacril-



éter, los glicidéteres de alcoholes etilénicamente insaturados (alilglicidéter) y alquenilfenoles (isopropenilfenilglicidéter), así como ésteres de vinilo y alilo de ácido epoxi-carbóxicos (éster de vinilo del ácido oleico epoxidado).

5. La obtención de los homo- o bien copolímeros según la presente invención se efectúa según procedimientos conocidos por ejemplo, por una polimerización radical en disolventes orgánicos inertes, tales como benceno o clorobenceno, a 60 a 80°C. Como iniciadores se emplean los compuestos usuales para la polimerización radical, tales como peróxidos, compuestos azoicos, etc. Los pesos moleculares, que no tienen ninguna influencia digna de mención sobre el efecto estabilizante, se encuentran entre unos 20.000 y 100.000, preferentemente entre 30.000 y 60.000. La obtención de los monómeros absorbentes de la luz ultravioleta, así como la obtención de los polímeros absorbentes de luz ultravioleta, según la presente invención, se han descrito con más detalle en los ejemplos.
- 10.
- 15.

- Los polímeros que se pueden estabilizar con ayuda de los nuevos absorbedores de ultravioleta polímeros son los
20. homo- o bien copolímeros técnicamente utilizables, por ejemplo, de estireno, acrilnitrilo, metilmetacrilato, mezclas de estireno y poliésteres etilénicamente insaturados, además, poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno o poliso-butileno, o polímeros del tipo ABS. Policondensados adecuados para la estabilización de ultravioleta son, por ejemplo,
25. los poliésteres insaturados a base de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados y polioles, especialmente glicoles, por ejemplo, aquellos de anhídrido de ácido maléinico



y propilenglicol; poliésteres saturados a base de ácido adípico, ácido tereftalato, etilenglicol, hexandiol-1,6 ó propandiol-1,2; poliamidas a base de  $\epsilon$ -caprolactama o condensación de hexametildiamina y ácido adípico, así como poliuretanos de diisocianatos, tales como, por ejemplo, toluilendiisocianato o hexametildiisocianato, y dioles, tales como por ejemplo, etilenglicol o hexametilenglicol.

5. Una estabilización contra la luz ultravioleta especialmente buena se observa en los policarbonatos a base de compuestos dihidroxi aromáticos y esto tanto en los materiales transparentes como también pigmentados.

10. Pigmentos adecuados son  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $CdS$ ,  $Cr_2O_3$ , óxidos de hierro, que se emplean en cantidades de un 0,1 a 10 % en peso aproximadamente, preferentemente un 0,5 a 3 % en peso, calculado sobre la mezcla.

15. Los policarbonatos se obtienen por reacción de compuestos de dihidroxi aromáticos con fosgeno o ésteres de ácido bisclorocarbonico según los procedimientos conocidos de policondensación de interfases.

20. Compuestos dihidroxi aromáticos adecuados son, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxi-difenilo, bis(hidroxifenil)-alcanos, -cicloalcanos, -sulfuros, -éteres, -cetonas, -sulfóxidos ó -sulfonas. Además, el  $\alpha, \alpha'$ -bis(hidroxifenil)-diisopropilbenceno, así como los correspondientes compuestos alquilados o bien halogenados en el núcleo.

25. Tienen preferencia los policarbonatos a base de 4,4'-dihidroxi-difenilpropano-2,2 (bisfenol A), tetraclorobisfenol A, tetrabromobisfenol-A, tetrametilbisfenol A, así como los bis-



fenoles de tres núcleos tales como  $\alpha, \alpha'$ -bis-(4-hidroxifenil)-  
-p-diisopropilbenceno.

5. Otros bisfenoles adecuados para la obtención de poli-  
carbonatos se describen en las patentes US 3 028 365, 2 999  
835, 3 148 172, 3 271 368, 2 970 137, 2 992 273, 3 271 367,  
3 280 078, 3 014 891, 2 999 846.

10. Los nuevos polímeros se agregan a los materiales sin-  
téticos a estabilizar preferentemente en cantidades de un  
0,05 a 10 % en peso aproximadamente calculado sobre los mate-  
riales sintéticos.

15. Los materiales sintéticos estabilizados con los com-  
puestos según la presente invención pueden contener, en caso  
dado, materiales de carga, tales como fibras de vidrio, o  
pigmentos, así como otros estabilizadores o aditivos, sin que  
por ello se influencie el efecto estabilizador.

20. La incorporación de los estabilizadores de ultraviole-  
ta polímeros según la presente invención en los materiales  
sintéticos se efectúa según técnicas conocidas, por ejemplo,  
por

1. Adición del absorbedor de ultravioleta polímero en sustan-  
cia a la fusión de polímero

2. Espolvoreamiento o esparción del absorbedor de ultraviole-  
ta polímero sobre el material sintético sólido (granulado)  
con ulterior extrusión a la temperatura de fusión.

25. 3. Mezcla de los polímeros absorbentes de ultravioleta en for-  
ma de polvo o en solución con el pigmento. En este último de  
los casos se evapora el disolvente y a continuación se seca.  
Los pigmentos así tratados se aplican entonces, bien sobre



el material sintético sólido, o se incorporan directamente en la fusión.

4. Preparaciones de combinaciones de material sintético con altos contenidos en pigmentos y polímeros absorbentes de la luz ultravioleta (Master Batch) y ulterior mezcla de estos
5. concentrados con material sintético sin pigmentar.

- Las masas moldeables estabilizadas contra la luz ultravioleta se emplean allí donde las piezas moldeadas quedan expuestas a los agentes atmosféricos y/o a una alta exposición a la luz ultravioleta. Así se emplean estas piezas moldeadas por ejemplo, en el sector de la iluminación como coberturas para lámparas, iluminación de anuncios o escaparates; para revestimientos exteriores o partes de carcasas; los polímeros absorbentes de la luz ultravioleta se pueden
10. emplear también para el aprestado de lacas o recubrimientos.
- 15.

El objeto de la invención se explica con más detalle en los ejemplos a continuación:

Obtención de los monómeros:

- A) 101 g de cloruro de ácido metacrílico y 250 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico se introducen en un aparato agitador. En el
20. plazo de 90 minutos se gotea una solución compuesta de 229,5 g de 4-hidroxi-bencilidenmalonato de dietilo, 90 g de trietilamina y 500 cm<sup>3</sup> de cloruro metilénico, a temperatura ambiente, y la reacción se completa continuando la agitación
25. durante dos horas. Después de extraer, en cada caso con 300 cc de NaOH al 4 %, HCl al 5 % y H<sub>2</sub>O y después de secar la fase orgánica y retirar el disolvente, se recristaliza el residuo en metanol acuoso al 90 %.



Rendimiento: 241 g ( 76 % de la teoría ) del compuesto V  
cristales incoloros; p.f. 41°C

Análisis:  $C_{18}H_{20}O_6$

Calculado: C 65,05 H 6,07

5.

Hallado: C 65,00 H 6,02

B) Según el procedimiento descrito bajo A se hacen reaccionar durante 2 horas 31,4 g de cloruro de ácido metacrílico, 88,2 g de 3-metoxi-4-hidroxi-bencilidenmalonato de dietilo y 30,4 g de trietilamina en 250 cc de cloruro metilénico, y se elabora.

10.

Rendimiento : 72 g ( 65 % de la teoría ) del compuesto VI;  
cristales incoloros, p.f. a 62°C

Análisis:  $C_{19}H_{22}O_7$

Calculado: C 62,97 H 6,12

15.

Hallado: C 63,00 H 6,05

La obtención de ulteriores monómeros se efectua según el procedimiento descrito bajo A).

C) Preparado: 4, 2 g de cloruro de ácido metacrílico

13, 0 g de p-hidroxi-bencilidenmalonato de di-n-octilo

20.

3, 5 g de trietilamina

35, 0 cc de cloruro metilénico

Rendimiento: 4,7 g ( 32 % de la teoría ) del compuesto VII  
aceite incoloro

25.

Análisis :  $C_{30}H_{44}O_6$

Calculado: C 71,97 H 8,86

Hallado: C 72,00 H 8,84

D) Preparado: 12,6 g de cloruro de ácido metacrílico



- 24,0 g de p-hidroxi-bencilidenmalonato de dimetilo  
12,5 g de trietilamina  
100,0 cc de cloruro metilénico  
Rendimiento: 17,6 g ( 58 % de la teoría ) del compuesto VIII;
5. cristales incoloros; 44°C
- Análisis:  $C_{16}H_{16}O_6$   
Calculado: C 63,15 H 5,30  
Hallado: C 63,00 H 5,29
- E) Preparado: 5,5 g de cloruro de ácido acrílico
10. 13,2 g de p-hidroxi-bencilidenmalonato de dietilo  
6,0 g de trietilamina  
50,0 cc de cloruro metilénico  
Rendimiento: 12,7 g ( 80 % de la teoría ) del compuesto IX
15. cristales incoloros; p.f. 50 a 51°C
- Análisis:  $C_{17}H_{18}O_6$   
Calculado: C 64,14 H 5,70  
Hallado: C 64,10 H 5,69
- F) Preparado: 3,7 g de cloruro de ácido acrílico
20. 13,0 g de p-hidroxi-bencilidenmalonato de di-n-octilo  
3,5 g de trietilamina  
35,0 cc de cloruro metilénico  
Rendimiento : 8,5 g (58 % de la teoría) del compuesto X; aceite incoloro
25. Análisis:  $C_{29}H_{42}O_6$   
Calculado: C 71,57 H 8,70  
Hallado: C 71,40 H 8,77

416353



Ejemplos 1 a - 1 m

- 25 g del compuesto V se disuelven en 100 g de benceno y se agita fuertemente bajo introducción de nitrógeno. Después de haber agregado 0,25 g de nitrilo de ácido azodiisobutírico se calienta lentamente a 80°C y el preparado de polimerización se mantiene a esta temperatura. Para garantizar un rendimiento del 100 % se agregan cada 30 minutos otros 0,025 g de nitrilo de azodiisobutírico. Un rendimiento del 100 % se logra después de unas 6 horas.
- 5.
10. En la tabla a continuación se mencionan algunos polímeros que se obtienen según el procedimiento de polimerización arriba descrito.

	M o n o m e r o s	Disolvente	Peso molecular $M_w$
	a) 100 % del compuesto V	benceno	30.000
15.	b) 30 % del compuesto V		
	70 % de metilmetacrilato	clorobenceno	52.000
	c) 40 % del compuesto V		
	60 % de estireno	clorobenceno	60.000
	d) 50 % de metilmetacrilato		
20.	30 % del compuesto V y 20 % de glicidilmetacrilato	benceno	48.000
	e) 60 % del compuesto V		
	35 % de estireno		
25.	5 % de acrilnitrilo	benceno	38.000
	f) 100 % del compuesto VI	dioxano	40.000
	g) 50 % del compuesto VII		
	50 % de metilmetacrilato	clorobenceno	44.000

416353



	h)	40 % del compuesto VIII		
		30 % de metilmetacrilato		
		30 % de estireno	clorobenceno	39.000
	j)	20 % del compuesto IX		
5.		70 % de estireno		
		10 % de acrilnitrilo	benceno	51.000
	k)	30 % del compuesto VI		
		70 % de metilmetacrilato	dioxano	50.000
	l)	100 % del compuesto X	dioxano	38.000
10.	m)	80 % del compuesto V		
		20 % de oxipropilmetacri-		
		lato	benceno	32.000

Ejemplo 2

A) Obtención del policarbonato

15. Unas 454 partes en peso de 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propa-  
no (bisfenol A) y 9,5 partes en peso de p-terc.butilfenol  
se suspenden en 1,5 litros de agua. En un matraz de tres  
cuellos, dotado de agitador y tubo para la introducción  
de gas, se retira el oxígeno de la mezcla de reacción con  
20. duciendo bajo agitación, durante 15 minutos, nitrógeno a  
través de la mezcla de reacción. Después se agregan 355  
partes en peso de lejía sódica al 45 % y 1000 partes en  
peso de cloruro metilénico. La mezcla se enfría a -25°C.

25. Manteniendo esta temperatura mediante enfriamiento se agre-  
gan 237 partes en peso de fosgeno en el transcurso de 120  
minutos. Se agrega una cantidad adicional de 75 partes en  
peso de una lejía sódica al 45 % después de 15 a 30 minu-  
tos, ó bien después de que haya comenzado la recepción de



fosgeno. A la solución formada se le agregan 1,6 partes en peso de trietilamina y la mezcla se agita durante otros 15 minutos. Se obtiene una solución altamente viscosa cuya viscosidad se regula mediante adición de cloruro metilénico. La fase acuosa se separa. La fase orgánica se lava con agua hasta estar libre de sal y alcali. El policarbonato se aísla de la solución lavada y se seca. El policarbonato tiene una viscosidad relativa de 1,29 a 1,30, medido en una solución al 0,5 % de cloruro metilénico a 20°C. Esto corresponde aproximadamente a un peso molecular de 32.000. El policarbonato así obtenido se extruye y se granula.

B) Obtención del policarbonato estabilizado contra luz ultravioleta

240 g de un policarbonato a base de 4,4'-dihidroxi-difenilpropano-2,2 (bisfenol A) con una viscosidad relativa de  $\eta_{rel} = 1,300$  se mezclan íntimamente con 45 g de dióxido de titanio y 15 g del polímero a) del ejemplo 1 y se seca a 110°C. A continuación se extruye la mezcla mediante una extrusora de doble árbol a 320°C. El extrusionado se extrae y se granula. El granulado se elabora en la forma usual en máquina de moldeo por inyección a piezas moldeadas de 4 mm de espesor. Del resumen a continuación se aprecian los valores de remisión de luz del policarbonato estabilizado contra la luz ultravioleta después de la exposición y tratamiento térmico en comparación con una muestra no estabilizada:



Remisión de Luz en % (2)

rel	en estado inicial	después de exposición (3)	después de tratamiento térmico (4)
(1)	(420 nm)	(420 nm)	(420 nm)

Policarbonato sin estabilizar	1,290	63	31	50
-------------------------------	-------	----	----	----

Policarbonato estabilizado	1,288	74	50	70
----------------------------	-------	----	----	----

(1) medido en cloruro metilénico a 20°C y una concentración de 5 g/litro

(2) medido según DIN 5033

(3) lámpara de alta presión de vapor de mercurio de 250 Watts desde una distancia de 8 cm, durante 500 horas

5.

(4) 140°C al aire durante 500 horas

Ejemplo 3

1970 g de un policarbonato de 30 mol-% de bisfenol A y 70 mol-% de tetrametilbisfenol A con una viscosidad relativa de  $\eta_{rel} = 1,275$  se mezclan íntimamente con 20 g de dióxido de titanio y 10 g de un polímero de p-metacriloxibencilidenmalonato de dietilo y se extruye a 280°C.

10.

Ejemplo 4

982 g de policarbonato a base de bisfenol A con una viscosidad relativa de  $\eta_{rel} = 1,295$  se mezclan íntimamente con 10 g de dióxido de titanio y 8 g de un polímero de p-acriloxibencilidenmalonato de di-n-octilo y se extruye a 290°C.

15.

Ejemplo 5

1949,6 g de policarbonato a base de bisfenol A con una viscosidad relativa de  $\eta_{rel} = 1,280$  se mezclan íntimamente con 40 g de sulfato de bario, 0,4 g de dióxido de titanio y 10 g

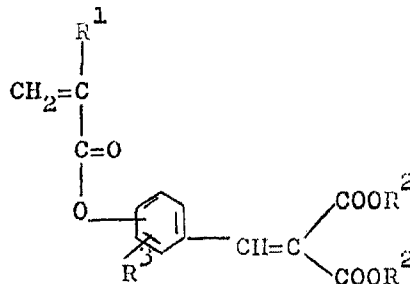
20.



de un polímero de p-metacriloxibencilidenmalonato de dietilo y se extruye a 310°C.

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 28 de junio de 1972, bajo el número P 22 31 531.7, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se
15. solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE MONOMEROS ETILÉNICAMENTE INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento para la obtención de polímeros de monómeros etilénicamente insaturados con propiedades absorbentes de la luz ultravioleta, caracterizado porque con los monómeros se copolimerizan como mínimo un 5% en peso de un éster alquenoiloxibencilidenmalónico de fórmula
- 20.



25.

*Handwritten signature or initials.*



en la que  $R^1$  significa hidrógeno, alquilo con  $C_1$  a  $C_4$ ;  $R^2$  significa alquilo con  $C_1$  a  $C_{12}$ , cicloalquilo, tal como ciclohexilo;  $R^3$  significa hidrógeno, alquilo con  $C_1$  a  $C_8$ , alcoxi con  $C_1$  a  $C_8$  ó halógeno, tal como cloro o bromo.

2º.- Procedimiento para la obtención de polímeros de monómeros etilénicamente insaturados, tal como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 73 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GARCÍA CASTAÑO Y COMPA  
S. L. Calle de L. Castaño, 5 - Madrid