

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NÚMERO	10	A1
		21	464866		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			7 DIC. 1977		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NÚMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 26 56 228.7	11 de diciembre de 1976	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F.	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE INJERTO A BASE DE ETILENO.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Ulrich Steffen, Heinrich Alberts, Richard Prinz.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		

UNE A - 4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presentación de la invención y según el contenido de la memoria. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de copolímeros de injerto a partir de copolímeros de etileno como base de injerto y de una mezcla de acrilonitrilo, compuestos monovinílicos aromáticos, (met)acrilamida y (met)acrilamidas N-sustituidas como monómeros de injerto.

Como es bien sabido, el injertado radicalar de mezclas de estireno-acrilonitrilo sobre copolímeros de etileno, se traduce en copolímeros de injerto incompatibles y no homogéneos que tienen pobres propiedades mecánicas. En éstos productos, la fase de resina se presenta, en una gran parte, como copolímero de estireno-acrilonitrilo libre (J.L. Locatelli, G. Riess, Angew. Makromolekulare Chem. 32 (1973) 117; patente británica No. 917.498).

Los rendimientos en copolímeros de injerto obtenidos y las propiedades mecánicas de los mismos, pueden mejorarse mediante la adición de ciertos comonómeros, tales como alfa-olefinas (Offenlegungsschrift alemana No. 2.215.588) o de cloruro de vinilo (Offenlegungsschrift alemana No. 2.509.403), pero estos monómeros tienen ciertas desventajas. Las alfa-olefinas disminuyen el peso molecular de la fase de resina y no siempre se utilizan cuantitativamente en el proceso de polimerización, mientras que el cloruro de vinilo resulta difícil de emplear como comonómero teniendo en cuenta su toxicidad.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar monómeros copolimerizables que son activos como monómeros de injerto, dando lugar a polímeros de injerto que tienen propiedades satisfactorias sin los inconvenientes anteriormente mencionados. Este problema es resuel

to por la utilización de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 2,5 a 12 % en peso, de (met)acrilamida, basado en la cantidad de mezcla monómera que se requiere para su injerto en la base. Por consiguiente, la presente invención se relaciona con la producción de copolímeros de injerto de copolímeros de etileno y monómeros olefinicamente insaturados, que se caracterizan porque contienen unidades polimerizadas injertadas de mezclas de (met)acrilonitrilo, un compuesto monovinílico aromático y (met)acrilamida o una (met)acrilamida N-sustituida, sobre copolímeros de etileno/éster vinílico.

Las bases de injerto pueden ser copolímeros de etileno/éster vinílico conteniendo de 1 a 75 % en peso, preferiblemente 35 a 50 % en peso, de ésteres vinílicos polimerizados. Los ésteres vinílicos empleados pueden ser ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo, preferiblemente acetato de vinilo.

Los copolímeros de etileno/éster vinílico pueden tener viscosidades Mooney ML 4/100°C, determinadas según DIN 53 523 de 15 a 80, preferiblemente de 20 a 45, y viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de 0,5 a 1,5 dl/g. Estos copolímeros son solubles en hidrocarburos y aquellos que tienen un contenido en éster vinílico relativamente alto son también solubles en alcoholes. Los monómeros injertados sobre las bases pueden ser (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida y compuestos monovinílicos aromáticos, tales como estireno, alfa-metilestireno y estirenos que están sustituidos en el núcleo, tales como los alquilestirenos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, y estirenos halogenados.

En lugar de (met)acrilamida, se pueden emplear también (met)acrilamidas N-monoalquil- y N-dialquil-sus-

tituidas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, así como N-metoximetilacrilamida.

Los monómeros injertados sobre las bases son preferiblemente acrilonitrilo, acrilamida y estireno.

5 La mezcla de sustancias consiste esencialmente en:

(A) 10 a 80 % en peso de copolímero de etileno/éster vinílico, preferiblemente copolímero de etileno/acetato de vinilo; y

10 (B) 90 a 20 % en peso de mezcla monómera a injertar consistente esencialmente en:

(I) 5 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso de (met)acrilonitrilo;

15 (II) 94,9 a 35 % en peso, preferiblemente 92,5 a 58 % en peso de uno o más compuestos monovinílicos aromáticos; y

(III) 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 2,5 a 12 % en peso de (met)acrilamida o de (met)acrilamida N-sustituida.

20 La suma de los componentes (I) a (III) es del 100 % en peso.

Los copolímeros de injerto obtenidos consisten esencialmente en:

25 (A) 10 a 80 % en peso, preferiblemente 15 a 25 % en peso de copolímero de etileno/éster vinílico, preferiblemente de etileno/acetato de vinilo, y

30 (B) 90 a 20 % en peso, preferiblemente 85 a 75 % en peso, de fase de resina injertada formada por copolimerización de (met)acrilonitrilo, compuestos monovinílicos aromáticos y (met)acrilamida o una (met)acrilamida N-susti-

tuida.

La fase de resina consiste esencialmente en:

- (I) 5 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso de (met)acrilonitrilo;
- (II) 35 a 94,9 % en peso, preferiblemente 58 a 92,5 % en peso, de compuestos monovinílicos aromáticos; y
- (III) 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 2,5 a 12 % en peso, de (met)acrilamida o de una (met)acrilamida N-sustituida.

La suma de componentes (I) a (III) es del 100 %.

Estos copolímeros de injerto tienen generalmente viscosidades intrínsecas de 0,6 a 3 dl/g, preferiblemente 1 a 2,5 dl/g., determinadas en dimetilformamida a 25°C. En éstos productos, los monómeros se encuentran injertados en un elevado grado sobre la base, pero pueden estar presentes también menores cantidades de copolímeros sin injertar y de base sin injertar.

La reacción de injerto se puede realizar en fase homogénea o heterogénea. Si el injerto se realiza en solución, la naturaleza del disolvente usado depende del contenido en éster vinílico del copolímero. Para contenidos en éster vinílico inferiores al 30 % en peso, los disolventes usados son preferiblemente hidrocarburos, tales como benceno y tolueno o clorobenceno. Para mayores contenidos en éster vinílico, se prefieren los alcoholes, especialmente butanol terciario.

La reacción de injerto sobre copolímeros de etileno/acetato de vinilo se pueden realizar también en

ausencia de disolvente. Dicho injerto libre de disolvente se efectua preferiblemente de modo continuo. El tiempo de residencia media en el reactor y la temperatura deben ajustarse entonces a la constante de descomposición y a la concentración del iniciador, con el fin de conseguir una cierta velocidad de conversión y obtener pesos moleculares suficientemente altos. Este método asegura una distribución química relativamente uniforme de los monómeros en la fase de resina.

La reacción de copolimerización de injerto se puede realizar por irradiación o mediante iniciadores que suministran radicales. Iniciadores de polimerización adecuados incluyen los compuestos azo, tal como azo-bis-isobutironitrilo y, particularmente, los percompuestos, tales como peróxido de dibenzoilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, peróxido de diacetilo, peróxido de laurilo y peróxido de succinilo.

Para la polimerización en solución, la concentración del iniciador puede ser de 0,1 a 1 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 0,5 % en peso, basado en la cantidad de mezcla monómera empleada. La polimerización de injerto se puede realizar a temperaturas de 40 a 250°C, preferiblemente de 60 a 120°C. Para obtener elevados pesos moleculares y altos rendimientos de injerto, la polimerización de injertos se inicia preferiblemente a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo 60 a 70°C, y se termina a temperaturas de 80 a 100°C.

La reacción de injerto se puede realizar también en una fase acuosa heterogénea para obtener ciertos efectos, tal como la reticulación del copolímero de etileno.

Para esta finalidad, la polimerización de injerto se inicia preferiblemente calentando una solución del copolímero de etileno/éster vinílico en una mezcla de los monómeros antes mencionados, a una temperatura de reacción de 60 a 90°C, en presencia de 0,01 a 0,5 % en peso de peróxidos del tipo antes mencionado. Cuando la polimerización a progresado hasta una conversión de 20 a 30 %, se termina la reacción de polimerización del injerto como una polimerización en perla mediante la adición de una mezcla de agua y solución de agente dispersante y calentando a una temperatura de 80 a 100°C.

La relación de fase acuosa a fase orgánica, bajo estas condiciones, debe ser de 2:1 a 5:1. Ejemplos de agentes dispersantes adecuados incluyen: alcohol polivinílico, acetato de polivinilo parcialmente saponificado, derivados de celulosa, tal como metil- o beta-hidroxietil-celulosa, copolímeros de estireno/ácido acrílico o copolímeros saponificados de estireno/anhídrido de ácido maleico, copolímeros de ácido metacrílico/metacrilato de metilo, poliacrilamida y ácido poliacrílico.

La cantidad de agentes dispersantes empleada puede oscilar entre 0,01 y 3 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 2 % en peso, basado en la cantidad de fase orgánica puesta en el proceso.

Si ésta polimerización libre de disolvente se efectúa a 80-120°C, se presenta la reticulación parcial de la base de injerto. Esto se traduce en propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo mayor resistencia al impacto y mejores propiedades de procesado. Se puede obtener igualmente el mismo efecto cuando la polimerización de un copolímero de injerto que ha sido preparado sin disolvente o en solución, se termina

en un husillo de polimerización a una temperatura de 120 a 250°C, con la adición de peróxido.

5 En el método descrito anteriormente, se injerta, sobre la base, de 80 a 100 % de los monómeros, mientras sin acrilamida, y bajo las mismas condiciones, existe como copolímero libre, aproximadamente un 30 % en peso o más de los monómeros puestos en el proceso, en función de la base de injerto empleada. El empleo de acrilamida conduce a copolímeros de injerto que tienen una distribución química uniforme. Las longitudes de las ramificaciones del injerto disminuyen a medida que aumenta el contenido en acrilamida, mientras aumenta el número de ramificaciones por molécula de sustrato. Esto se ilustra por medio de un ejemplo de precipitación fraccionada de un copolímero de injerto (ejemplo 7) que tiene una distribución química muy uniforme, tal y como se puede apreciar a partir de los valores de nitrógeno y oxígeno de las fracciones individuales (Tabla I). Los copolímeros de injerto según la presente invención se pueden fraccionar también por medio de líquidos de separación (dimetilformamida/metilciclohexano). Mediante éste método, los copolímeros de injerto se separan muy notablemente según la composición química de las moléculas poliméricas y, por consiguiente, según también las longitudes de las ramificaciones del injerto y peso molecular del sustrato de injerto (R.Kuhn, Makromolekulare Chem. 177 (1976) 1525). La fase de metilciclohexano (MCH) contiene copolímero de etileno/acetato de vinilo sin injertar y un copolímero que tiene solo un pequeño número de ramificaciones de injerto o solamente cortas ramificaciones de injerto. La fase de dimetilformamida (DMF) contiene resinas sin injertar y base de injerto que tiene un bajo peso molecular

10

15

20

25

30

(Tabla II).

Las cifras analíticas obtenidas indican la presencia de base distintamente injertada, lo cual se debe parcialmente a la amplia distribución del peso molecular de la base. Igualmente, indican que ciertamente está solo presente una cantidad muy pequeña, si es que existe, de sustrato sin injertar y de fase resina libre, debido a la no consecución de una separación adicional por fraccionamiento adicional.

los productos obtenidos según la presente invención son adecuados para utilizarse como materiales de revestimiento y como resinas que pueden procesarse termoplásticamente. Los mismos se pueden procesar fácilmente mediante las máquinas convencionales usadas en la tecnología de materiales termoplásticos.

Tabla I: Precipitación fraccionada de un copolímero de injerto (ejemplo 7).

Fracción	% en peso	N(% en peso)	O (% en peso)	(η) THF, 25°C (dl/g)
1	43,41	4,7	5,7	2,94
2	25,84	4,85	3,6	2,32
3	11,94	6,0	4,1	1,20
4	11,39	5,65	5,5	0,64
5	2,28	5,0	5,6	0,45
6	2,43	1,45	23,1	-

de 73 a 84 % en los ejemplos 1 a 5.

EJEMPLO 6

5 El procedimiento es idéntico al del ejemplo 4. El disolvente y los monómeros residuales se evaporan totalmente en un husillo.

EJEMPLO 7

10 Un copolímero de etileno/acetato de vinilo, conteniendo 45 % en peso de acetato de vinilo y teniendo una viscosidad Mooney de 40, se utiliza como base de injerto, efectuándose la polimerización como en el ejemplo 4.

EJEMPLO 8 (Ejemplo comparativo).

Este ejemplo se efectua del mismo modo que los ejemplos 1 a 5, pero sin emplear acrilamida.

15 En la Tabla III se resumen algunos de los resultados experimentales de los copolímeros del injerto obtenidos en los ejemplos 1 a 8. Se emplean las siguientes normas para determinar las propiedades:

20 Resistencia al impacto	a_n según DIN 53 453
Resistencia al impacto con entalla- dura	a_k según DIN 53 453
Módulo de elasticidad	según DIN 53 457
Temperatura Vicat, Método B	según DIN 53 460.

Tabla III: Propiedades mecánicas de los copolímeros de injerto obtenidos empleando acrilamida.

Ejemplo	Copolímero de etileno/acetoato de vinilo en el copolímero de injerto (% en peso)	$a_n^{(1)}$ (kJ/m ²)	$a_k^{(1)}$ (kJ/m ²)	Vicat (B) °C	F-módulo (N/mm ²)	$[\eta]^{(2)}$ dl/g
1	21,7	32	7	69	1340	1,61
2	21,4	64	12	91	1830	1,56
3	25,5	87	17	87	1880	1,17
4	21,0	sin romper	10	92	2030	1,41
5	23,6	78	15	83	1710	0,99
6 (3)	24,8	70	6	92	1840	1,54
7 (3)	22,0	sin romper	6	100	2170	1,70
8 (4)	18,9	62	4,7	96	2356	1,20

(1) Medido a temperatura ambiente

(2) En dimetilformamida, 25°C

(3) Contenido en acrilamida como en el ejemplo 4

5

(4) Ejemplo comparativo sin acrilamida.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

5
10
15
20
25

1.- Procedimiento para preparar copolímeros de injerto a base de etileno, caracterizado porque comprende polimerizar (B) 90 a 20 % en peso de una mezcla monómera que consiste esencialmente en: (I) 5 a 50 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo; (II) 94,9 a 35 % en peso de un compuesto monovinílico aromático; y (III) 0,1 a 15 % en peso de una acrilamida y/o metacrilamida opcionalmente N-sustituída; en presencia de (A) 10 a 80 % en peso de un copolímero de etileno/éster vinílico que tiene un contenido en éster vinílico de 1 a 75 % en peso; y en presencia de un formador de radicales; siendo la suma de (A) y (B) del 100 % en peso.

15
20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza de 85 a 75 % en peso de (B), consistiendo (B) en 5 a 30 % en peso de (I), 92,5 a 58 % en peso de (II) y 2,5 a 12 % en peso de (III); en presencia de 15 a 25 % en peso de (A), cuyo contenido en éster vinílico es de 35 a 50 % en peso.

20

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se polimeriza acrilonitrilo, estireno y acrilamida como (B), en presencia de acetato de vinilo como éster vinílico del copolímero (A).

25

4.- Procedimiento para preparar copolímeros de injerto a base de etileno, tal y como queda sustancial-

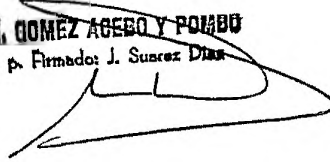
mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

7 DIC 1977
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



5

