



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(11) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	478493	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	9 MAR. 1979	

(10) PRIORIDADES:	(22) FECHA	(23) PAIS
(21) NUMERO		
P 28 10 633.4	11 de marzo de 1.978	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(48) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F29/06	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ENJERTO CONTE NIENDO COMPUESTOS ALILO.

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Ulrich Steffen, Heinrich Alberts, Richard Prinz.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a copolí-
meros de injerto de copolímeros de etileno como sustrato
de injerto y una mezcla de acrilonitrilo, aromáticos de mono-
vinilo y un compuesto alilo, como monómeros de injerto, así
5 como a un procedimiento para la obtención de los mismos.

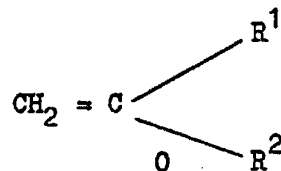
Es conocidos que el injerto radical de mez-
clas de estireno/acrilonitrilo en los copolímeros de etileno
da unos copolímeros de injerto incompatibles e inhomogéneos
teniendo unos valores de resistencia mecánica malos. En ta-
10 les productos una gran parte de la fase de resina se com-
pone de copolímero de estireno/acrilonitrilo libre (J.L.
Locatelli, G. Riess, Angew. Makromolekulare Chem. 32 (1973)
117; British Patent No 917.498).

Los rendimientos en injerto y, al mismo
15 tiempo, las propiedades mecánicas de los copolímeros de in-
jerto se pueden mejorar claramente mediante el empleo adi-
cional de ciertos comonómeros, tales como α -olefinas (publi-
cación alemana DOS 2215.288), cloruro de vinilo (DOS 2.509.
403) y acrilamida (publicación alemana DOS 2.656.228).

Sin embargo estas propiedades positivas
20 se oponen a ciertas desventajas. Las α -olefinas reducen
el peso molecular de la fase resina y no siempre se consu-
men totalmente durante la polimerización. El empleo de clo-
ruro de vinilo como comonómero está dificultado debido a
25 su toxicidad. Finalmente, el acrilamido frecuentemente solo
se puede utilizar en pequeñas cantidades para las copolimeri-
zaciones de injerto en masa debido a su pobre solubilidad
en disolventes apolares y monómeros.

Por lo tanto existe la necesidad de monó-
30 meros copolimerizables, activos al injerto, que den copolí-

meros de injerto con propiedades satisfactorias sin presentar las desventajas mencionadas. Se ha descubierto ahora que este objeto se puede lograr empleando de un 0,01 hasta 0,5% preferentemente de un 0,05 hasta 0,2% en peso, calculado sobre la mezcla de monómero a injertar, de un compuesto de alilo correspondiente a la fórmula general



donde R¹ significa $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}^3$; R² significa H y R³ significa C₁-C₈-alquilo ó $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;

R¹ significa $-\text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$; R² significa H;

R¹ significa $-\text{CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{OH} \\ | \quad \text{---} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{OH} \end{array}$; R² significa H;

R¹ significa $-\text{CH}_2-\text{OH}$; R² significa H;

R¹ significa $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^4$; R² significa H; y R⁴ significa C₁-C₈-alquilo,

R¹ y R² significan $-\text{CH}_2-\text{OH}$; O y

R¹ y R² significan $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^4$; y R⁴ significa C₁-C₈-alquilo.

Preferentemente se emplean carbonato dialílico, carbonato de viniletileno, 1-buten-3,4-diol, isobutilendiol y diacetato de isobutileno.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a polímeros de injerto de copolímeros de etileno y monómeros olefínicamente insaturados, caracterizados porque contienen unidades copolimerizadas en injerto de mezclas de (met)acrilonitrilo, uno ó varios aromatos de monovinilo y un compuesto alilo en copolímeros de etileno/éster de vinilo.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo
conteniendo de un 1 a 75% en peso, preferentemente de un
35 a 50% en peso de ésteres de vinilo copolimerizados se
pueden emplear como bases de injerto. Los ésteres de ácidos
5 monocarboxílicos conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono
en el resto alquilo se pueden emplear como ésteres de vinilo,
teniendo preferencia el acetato de vinilo.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo
tienen viscosidades según Mooney ML 4/100°C, medido confor-
10 me a DON 53.523, de 15 a 80, preferentemente de 20 a 45,
y viscosidades intrínsecas $[\eta]$ de 0,5 a 1,5 dl/g. Estos
copolímeros son solubles en hidrocarburos y, con contenidos
superiores en éster de vinilo, también en alcoholes.

Los monómeros a injertar se pueden seleccio-
15 nar de entre: (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida y compues-
tos de monovinilo aromáticos, tales como estireno, α -metil-
estireno y estirenos sustituidos en el núcleo, tales como
estirenos halogenados y C₁-C₄-alquilados.

Tiene preferencia el emplear acrilonitri-
20 lo, estireno y uno de los compuestos de alilo arriba men-
cionados como monómeros a injertar.

La mezcla de sustancias empleadas se com-
pone de:

(A) de un 10 a 80% en peso de copolímero de etileno/éster de
25 vinilo, preferentemente copolímero de etileno/acetato
de vinilo; y

(B) de un 90 hasta 20% en peso de una mezcla monómera a in-
jertar compuesta de:

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

(II) de un 94,99 a 49,5% en peso, preferentemente de un 94,95 a 69,8% de uno ó más compuestos aromáticos de vinilo; y

(III) de 0,01 a 0,5% en peso, preferentemente de un 0,05 hasta 0,2% en peso de un compuesto alilo.

La suma de los componentes (A) y (B) y de los componentes (I) hasta (III) respectivamente asciende a 100% en peso.

Los copolímeros de injerto obtenidos se componen de:

(A) de un 10 hasta 80% en peso, preferentemente de un 15 hasta 25% en peso de copolímero de etileno/éster de vinilo, preferentemente copolímero de etileno/acetato de vinilo, como base de injerto; y

(B) de un 90 a 20% en peso, preferentemente de un 85 a 75% en peso de fase resina injertada, que se forma por copolimerización de (met)acrilonitrilo, uno ó varios compuestos de monovinilo aromático y un compuesto alilo.

La fase resina se compone principalmente de:

(I) 5 a 50% en peso, preferentemente un 5 a 30% en peso, de (met)acrilonitrilo; y

(II) de un 95 a 50% en peso, preferentemente de un 95 a 70% en peso de uno ó más compuestos aromáticos de monovinilo;

junto con pequeñas cantidades de compuesto de alilo copolimerizado.

La composición de la fase resina corresponde a la mezcla de monómero empleada.

La suma de los componentes (A) y (B) y de

los componentes (I), (II) y del compuesto alilo respectivamente, asciende a un 100% en peso.

Estos copolímeros de injerto tienen viscosidades intrínsecas de 0,6 a 3,0, preferentemente de 1,0 a 2,5 dl/g, medido en dimetilformamida a 25°C.

En estos productos, los monómeros están ampliamente injertados sobre el sustrato. Adicionalmente se pueden presentar cantidades subordinadas de copolímeros sin injertar y de sustratos sin injertar.

La reacción de injertos se puede efectuar en fase homogénea o heterogénea. Si la reacción de injertos se realiza en solución, el tipo de disolvente empleado se puede determinar por el contenido de éster de vinilo del copolímero. Con contenidos de éster de vinilo inferiores a un 30% en peso, los disolventes preferentes son los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y clorobenceno. En el caso de un contenido mayor de éster de vinilo los disolventes empleados son alcoholes, preferentemente t-butanol.

La reacción del injerto en los copolímeros de etileno/éster de vinilo se pueden efectuar también en masa. En el injerto en masa se procede ventajosamente en forma continua. El tiempo de residencia medio del reactor y la temperatura se han de adaptar a la constante de descomposición y a la concentración del iniciador para obtener un grado de conversión determinado y unos pesos moleculares suficientemente altos. Este procedimiento garantiza una distribución química relativamente unitaria de los monómeros en la fase resina.

La reacción de copolimerización de injerto

se puede iniciar por irradiación ó por iniciadores formadores de radicales. Iniciadores de polimerización adecuados son: compuestos azóicos, tales como azo-bis-isobutironitrilo y, en especial, los percompuestos, tales como isopropilperoxidicarbonato, α -etilhexil peroxidicarbonato, ciclohexilperoxidicarbonato, t-butilperpivalato, t-butilperoctoato, t-butilperneodecanoato, peróxido de diacetilo, peróxido lauroílico, peróxido succinílico y peróxido dibenzofílico.

Si la polimerización se efectúa en solución ascenderá la concentración del iniciador de 0,1 a 1,0% en peso, preferentemente de un 0,3 a 0,5% en peso, calculado sobre la mezcla de monómero empleada. La reacción de polimerización de injerto se efectúa a temperaturas de 40 a 250°C, preferentemente de 60 a 120°C. Para obtener pesos moleculares altos y buenos rendimientos del injerto la reacción de polimerización de injerto se inicia preferentemente a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo de 60 a 70°C, y se completa a temperaturas de 80 a 100°C.

Para obtener efectos particulares, por ejemplo, reticulación del copolímero de etileno, se puede efectuar la reacción de injerto también en una fase acuosa heterogénea. Para esta finalidad la reacción de polimerización de injerto se inicia preferentemente calentando una solución de copolímero de etileno/éster de vinilo en una mezcla de los monómeros arriba mencionados a una temperatura de reacción de 60 a 90°C en presencia de un 0,01 hasta 0,5% en peso, de los peróxidos del tipo arriba mencionado. Después de haber progresado la polimerización hasta haberse alcanzado una transformación de un 20 hasta 30% se termina la polimerización de injerto mediante adición de una mezcla

de agua y de una solución de dispersante como polimerización perlada a 80-100°C.

La proporción entre la fase acuosa y la fase orgánica deberá ascender a 2:1 hasta 5:1.

5 Ejemplos de dispersantes adecuados son: alcohol polivinílico, acetato polivinílico parcialmente hidrolizado, derivados de celulosa, tales como celulosa metilica ó β -hidroxietilica, copolímeros de estireno/ácido acrílico ó estireno hidrolizado/anhídrido de ácido maléico, 10 copolímeros de ácido metacrílico/metacrilato de metilo, poliacrilamida ó ácido poliacrílico.

Los dispersantes se emplean en cantidades de un 0,01 hasta 3% en peso, preferentemente de un 0,5 hasta 2% en peso, calculado sobre la fase orgánica empleada.

15 Cuando la polimerización en masa se efectúa a 80 hasta 120°C la base de injerto subre una reticulación parcial. Esto conduce a unas propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo, a mayor resistencia al impacto y a una mejor profesabilidad. El mismo efecto se puede lograr también 20 completando la polimerización de un copolímero de injerto preparado en masa o en solución en un tornillo sinfín de polimerización a 120-250°C en presencia de peróxido.

En los procedimientos descritos se injertan de un 80 hasta 100% de los monómeros en la base, mientras 25 que bajo ausencia de los compuestos alilo, bajo las mismas condiciones, según el sustrato de injerto empleado, se presentan aproximadamente un 30% en peso y más de los monómeros empleados como copolímero libre.

El empleo de compuestos de alilo con la estructura arriba mencionada da copolímeros de injerto carac- 30

terizados por una distribución química uniforme. Como ejemplo se menciona el fraccionado de un copolímero de injerto (ejemplo 7) con líquidos desintegrantes (dimetilformamida/metilciclohexano) (tabla 1). En este método se presenta una separación especialmente fuerte según la composición química de las moléculas del polímero, esto es, también según la longitud de las ramas de injerto y del peso molecular del sustrato de injerto (R. Kuhn, Makromolekulare Chem. 177 (1976) 1525, La fase de metilciclohexano (MCH) contiene copolímeros de etileno/acetato de vinilo sin injertar y un copolímero teniendo pocas ramas o ramas de injerto cortas. La fase dimetilformamida (DMF) contiene resinas sin injertar y base de injerto de bajo peso molecular.

Por otra parte, los datos analíticos son indicativos de un sustrato diferentemente injertado, lo que se debe parcialmente por la amplia distribución del peso molecular del sustrato. Por otra parte, las proporciones de sustratos sin injertar y fase resina libre son con toda seguridad más bajas ya que por el fraccionado adicional ya no es posible una ulterior fraccionación.

Los productos obtenidos según la presente invención son adecuados para su empleo como materiales de revestimiento y materiales sintéticos de procesamiento termoplástico. Se pueden procesar sin dificultad en las máquinas empleadas generalmente en la tecnología termoplástica.

Los artículos extrusionados o moldeados por inyección tienen un brillo superficial que no se puede obtener bajo ausencia de los compuestos de alilo como activadores del injerto. Además, los elastómeros y las fases resinas no se desintegran bajo las condiciones de procesa-

miento.

TABLA 1: Fraccionamiento con líquidos desintegrantes (DMF/MCH)

(ejemplo 7)

Fase	% en peso	N/%, en peso	O/% en peso	Rendimien- to de in- jerto (%)
DMF	35,0	6,6	2,7	84
MCH	65,0	3,8	7,0	

EJEMPLO 1.-

En un autoclave provisto de agitador de 40 litros de capacidad se disuelven 1500 g de un copolímero de etileno/acetato de vinilo conteniendo un 45% en peso de acetato de vinilo y con una viscosidad Mooney de 20 en 15,7kg de t-butanol a 60°C y la solución resultante se purga con nitrógeno. Se agrega entonces a 60°C una mezcla compuesta de 2250 g de estireno, 750 g de acrilonitrilo, 6 g de carbonato de etileno de vinilo y 30 g de perpivalato de t-butilo, seguido de polimerización durante 6 horas a 60°C. La temperatura se eleva entonces a 80°C y se alimentan por bombeo dos soluciones compuestas de 2250g de estireno, 1000 cc de t-butanol y 40 g de perpivalato de t-butanol, junto con 750 g de acrilonitrilo y 1000 cc de t-butanol en el transcurso de 3 horas. La polimerización se completa en un período de 6 horas a 80°C. Se alcanza un contenido en sólidos de un 28,5%. La elaboración se realiza por precipitación en agua caliente y secado a 60°C. Se obtienen 7,24 kg de un polímero de injerto pulverulento blanco.

EJEMPLO 2.-

En un autoclave provisto de agitador de 40 litros de capacidad se disuelven 1,67 kg de un copolímero de etileno/acetato de vinilo, correspondiente al ejemplo 1,

en 20 litros de t-butanol a 60°C y la solución resultante se purga con nitrógeno. Se agregan entonces 1500 g de estireno, 500 g de acrilonitrilo, 4 g de carbonato de etileno de vinilo y 5 g de perpivalato de t-butilo. Por bombeo se alimenta durante un período de 3 horas a 60°C una solución compuesta de 800 cc de t-butanol, 60 g de estireno y 20 g de perpivalato de t-butilo, seguido de polimerización durante 5 horas. Después de haberse elevado la temperatura a 80°C se bombean en el transcurso de un período de 5 horas a 80°C dos soluciones compuestas de 3060 g de estireno, 1000 cc de t-butanol y 40 g de perpivalato de t-butilo, junto con 1120g de acrilonitrilo y 1000 cc de t-butanol, después de lo cual se completa la polimerización durante un período de 4 horas hasta un contenido en sólidos de un 29,2%. La elaboración se efectúa en igual forma como en el ejemplo 1. Se obtienen 7,5 kg de polímero de injerto.

EJEMPLO 3.-

En un autoclave dotado de agitador de 130 litros de capacidad se disuelven 5 kg de copolímero de etileno/acetato de vinilo, según el ejemplo 1 y 2, en 60 litros de t-butanol a 60°C y la solución resultante se purga con nitrógeno. Se agregan entonces 4500 g de estireno, 1500 g de acrilonitrilo, 12 g de carbonato de etileno de vinilo y 8 g de perpivalato de t-butilo. En el transcurso de 3 horas a 60° se bombean 800 cc de t-butanol, 60 g de perpivalato de t-butilo y 100 g de estireno, y se sigue la polimerización durante 5 horas. Después de haber aumentado la temperatura a 80 ° C se bombean en el transcurso de 6 horas 9200 g de estireno, 3340 g de acrilonitrilo y 130 g de perpivalato de t-butilo en 2000 cc de t-butanol. La polime-

rización se completa en el transcurso de 6 horas hasta un contenido en sólidos de un 30,5% en peso. La elaboración se efectúa por evaporación en un tornillo sinfín obteniéndose 18,6 kg de copolímero de injerto en forma de un granulado brillante blanco.

5

EJEMPLO 4.-

Se procede como en el ejemplo 2, con la diferencia de que en lugar de carbonato de etileno de vinilo se emplean 2 g de carbonato de dialilo. Se obtienen 7,2 kg de un copolímero de injerto blanco.

10

EJEMPLO 5.-

Realización como en los ejemplos 2 y 4 con 8 g de carbonato de dialilo. Se obtienen 7,2 g de polímero de injerto.

15

EJEMPLO 6.-

En un autoclave dotado de agitador de 130 litros de capacidad se disuelven 5 kg de copolímero de etileno/acetato de vinilo, según el ejemplo 1, en 60 litros de t-butanol a 60°C y la solución resultante se purga con nitrógeno. Se agregan entonces 9800 g de estireno, 3300 g de acrilonitrilo, 14 g de carbonato de etileno de vinilo y 14 g de carbonato de dialilo. En el transcurso de 2 horas se bombean a 60°C 100 g de perpivalato de t-butilo disueltos en 1000 cc de t-butanol y 50 cc de tolueno, y se continúa la polimerización durante 5 horas. Después de haber elevado la temperatura a 80°C se bombean en el transcurso de dos horas a 80°C, 4000 g de estireno y 1500 g de acrilonitrilo, junto con 80 g de t-butanol y 500 g de estireno, completándose la continuación la polimerización durante un período de 6 horas hasta un contenido en sólidos de un 34% en peso.

20

25

30

La elaboración se efectúa en igual forma como en el ejemplo 1 obteniéndose 22 kg de un copolímero de injerto blanco.

EJEMPLO 7.-

5 Realización como en el ejemplo 6 empleando 9 g de isobutilendiol como compuesto de alilo. Se obtienen 22,5 kg de copolímero de injerto blanco.

10 La tabla 2 muestra los resultados de ensayo de los copolímeros de injerto obtenidos según los ejemplos 1 a 7. Las mediciones se efectuaron según las siguientes normas: resistencia al impacto a_n según DIN 53.453, resistencia al impacto en pieza entallada a_k según DIN 53453, dureza a la indentación por bola H_k después de 30 segundos según DIN 53.456, módulo E en flexión según DIN 53.457, 15 temperatura Vicat, método B, según DIN 53.460.

TABLA 2.- Propiedades mecánicas de los polímeros de injerto obtenidos según los ejemplos 1 a 7.

Ejem- plo nº	Copolímero de etileno/acetato de vinilo en el copolímero de injerto (%, en peso)	Compuesto alilo	% en peso (1)	[η] (2) [dl/g]
1	21,0	VEC (4)	0,1	0,87
2	22,3	"	0,06	1,01
3	22,6	"	0,07	0,89
4	23,4	DAC(5)	0,03	0,89
5	23,4	"	0,12	1,05
6	22,8	VEC/DAC	0,07/0,07	1,22
7	22,0	IBD(6)	0,1	1,52

Ejem- plo Nº	a_n (3) [KJ/cm ²]	a_k (3) [KJ/m ²]	Módulo en flexión [N/mm ²]	Vicat H _k B [°C]	[N/mm ²]
	sin romper	4	2090	97	82
5	"	9	2060	95	71
	"	7	2010	91	69
	"	4	2080	93	73
	"	4	2120	94	76
	"	8	1460	76	62
10	75	4	1980	98	87

(1) basado en el monómetro empleado

(2) medido en DMF a 25°C

(3) medido a 25°C

15 (4) carbonato de etileno de vinilo

(5) carbonato dialílico

(6) isobutilendiol.

20 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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto conteniendo compuestos alilo caracterizado porque (A) un 20-90% en peso de una mezcla de monómeros compuesta de

(I) 5-50% en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo

(II) 94,99 - 49,5% en peso de un compuesto de monovinilo aromático y

10 (III) 0,01 - 0,5% de un compuesto de alilo se polimerizan en presencia de (B) un 10-80% en peso de un copolímero de etileno-éster de vinilo con un contenido en éster de vinilo de un 1 - 75% en peso y de un formador de radical.

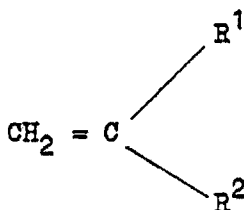
15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un 85 a 75% en peso de (A) compuesto de un 5 a 30% en peso de (I), un 94,95 a 69,8% en peso de (II) y un 0,05 a 0,2% en peso de (III) con un 15 a 25% en peso de (B) conteniendo de un 35 a 50% en peso de éster de vinilo.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como compuesto (A) se emplea un acrilonitrilo, estireno, ó un compuesto alilo y como compuesto (B) un copolímero de etileno/acetato de vinilo.

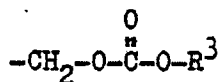
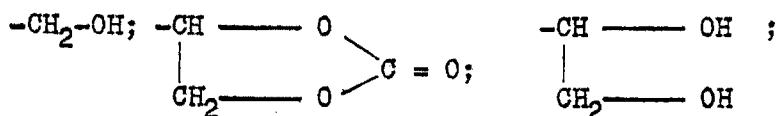
25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto alilo

(III) es carbonato dialílico, carbonato de etileno de vinilo, 1-buten-3,4-diol, isobutilendiol ó diacetato de isobutileno.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto alilo (III) corresponde a la fórmula general:



donde R² significa hidrógeno y R¹ significa



donde R³ significa C₁-C₈-alquilo ó -CH₂-CH=CH₂; ó -CH₂-O- $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -R⁴

donde R⁴ significa C₁-C₈-alquilo; ó R¹ y R² ambos representan -CH₂-OH; ó R¹ y R² ambos significan $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ -R⁴ donde R⁴ significa C₁-C₈-alquilo.

6.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto conteniendo compuestos alilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

9 MAR. 1979

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ AGUILAR Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suárez Díaz