

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>478668</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			15 MAR, 1970		

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**

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO P 28 11 549.3		22 FECHA 16 de marzo de 1.978	23 PAIS República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 291/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
24 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS DE INJERTO.			
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 invención se refiere a copolímeros de injerto de copolímeros de etileno como sustratos de injerto y una mezcla de acrilonitrilo, aromatos de monovinilo y ácido (met)acrílico ó éster del ácido (met)acrílico como monómero de injerto, así como a un procedimiento para su obtención.

El injerto radical de mezclas de estireno-acrilonitrilo en copolímeros de etileno conduce, como es sabido, a unos copolímeros de injerto incompatibles e inhomogéneos con malos valores de resistencia mecánica. En tales productos se compone la fase resina en una gran parte de copolímeros de etileno-acrilonitrilo libres (J. L. Locatelli, G. Riess, *Angew. Mackomoleculare Chem.* 32 (1973) 117; patente británica 917.498).

Mediante el empleo adicional de determinados comonómeros, tales como  $\alpha$ -olefinas (publicación alemana DOS 2.215.588), cloruro de vinilo (publicación alemana DOS 2.509.403) y acrilamida (publicación alemana DOS 26 56 228) se pueden mejorar los rendimientos de injerto y, paralelamente a ello, las propiedades mecánicas.

Estos monómeros tienen sin embargo también algunas desventajas: las  $\alpha$ -olefinas reducen los pesos moleculares de la fase resina y no siempre se consume cuantitativamente durante la polimerización. El cloruro de vinilo, debido a su toxicidad, no se puede emplear en general como comonómeros. La acrilamida presenta, debido a su difícil solubilidad en disolventes apolares y monómeros, a veces dificultades en las copolimerizaciones de injerto en masa. Además, en la evaporación en tornillos sinfín de los copolímeros de injerto se pueden presentar molestas sedimentaciones en los condensadores.

Por lo tanto se necesitan monómeros copolimerizables, activos para su injerto, que den con mezclas de aromatos de monovinilo, (met)acrilonitrilo y copolímeros de etileno-éster de vinilo como sustratos unos copolímeros de injerto con buenas propiedades sin presentar las desventajas mencionadas. Se ha descubierto que esta meta se logra mediante el empleo de 0,1-15% en peso, preferentemente un 0,5-12% en peso de ácido (met)acrílico ó éster de ácido (met)acrílico, referido a la mezcla de monómeros a injertar.

El objeto de la invención son, por lo tanto, copolímeros de injerto de copolímeros de etileno y monómeros olefínicamente insaturados, caracterizado porque contienen unidades polimerizadas por injerto de mezclas de (met)acrilonitrilo, uno o varios aromatos de monovinilo, ácido (met)acrílico ó ésteres de ácido (met)acrílico en copolímeros de etileno-éster de vinilo.

Como sustratos de injerto se pueden emplear copolímeros de etileno-éster de vinilo con un 1 hasta 75% en peso, preferentemente un 35-50% en peso de ésteres de vinilo copolimerizados. Como ésteres de vinilo se utilizan los ésteres de los ácidos monocarboxílicos con 1 hasta 10 átomos de carbono en el resto alquilo, preferentemente, acetato de vinilo.

Los copolímeros de etileno-éster de vinilo pueden tener unas viscosidades según Mooney ML 4/100°C, medido según DIN 53.523, de 15-80, preferentemente 20-45 y viscosidades limite  $\left[ \eta \right]$  de 0,5 hasta 1,5 dl/g. Estos copolímeros son solubles en hidrocarburos y, con contenidos en éster de vinilo superiores también en los alcoholes.

Como monómeros a injertar se pueden emplear

(met)acrilonitrilo, aromatos de monovinilo, tales como estireno,  $\alpha$ -metil-estireno y estirenos sustituidos en el núcleo, tales como halógeno- y alquilestireno con 1 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquilo, ácido (met)acrílico y (met)acrilato de alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono en el resto alquilo.

Con preferencia se emplea acrilonitrilo, estireno y (met)acrilato de alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono en el resto alquilo.

La mezcla de sustancias empleadas se compone de

A) 10-80% en peso de etileno-éster de vinilo, preferentemente copolímero de etileno-acetato de vinilo y

B) 90-20% de mezcla de monómeros a injertar, compuesta de:

I 5-50% en peso, preferentemente 5-30% en peso de (met)acrilonitrilo,

II 94,9-35% en peso, preferentemente 94,5-58,0% en peso de uno o varios aromatos de monovinilo y

III 0,1-15% en peso, preferentemente 0,5-12% en peso de ácido (met)acrílico ó de un (met)acrilato de alquilo.

La suma de los componentes I-III asciende a un 100%.

Los copolímeros de injerto obtenidos se componen de:

A) 10-80% en peso, preferentemente 15-25% en peso de copolímeros de etileno-éster de vinilo como base de injerto y

B) 90-20% en peso, preferentemente 85-75% en peso de fase de resina injertada, que se forma por copolimerización

de (met)acrilonitrilo, de uno o varios aromatos de monovi-

nilo y ácido (met)acrílico o bien un (met)acrilato de alquilo.

La fase resina se compone de:

I 50-50% en peso, preferentemente 5-30% en peso de (met)acrilonitrilo,

5 II 35-94,9% en peso, preferentemente 58-94,5% en peso de uno o varios aromatos de monovinilo y,

III 0,1-15% en peso, preferentemente 0,5-12% en peso de ácido (met)acrílico ó un (met) acrilato de alquilo.

10 La suma de los componentes I-III asciende a un 100%.

Estos copolímeros de injerto tienen valores de viscosidad límite de 0,4 hasta 2,0, preferentemente 0,6 hasta 1,5 dl/g, medido en dimetilformamida a 25°C. En estos productos están los monómeros ampliamente injertados en el sustrato. Además se pueden presentar cantidades subordina-  
15 das de copolímeros sin injertar y el sustrato sin injertar.

La reacción de injerto se puede realizar en fase homogénea y heterogénea.

Si el injerto se haya realizado en solución entonces depende la clase del disolvente de la proporción de éster de vinilo del copolímero. Con contenido en éster de vinilo de 30% en peso los disolventes preferentes son los aromatos tales como benceno, tolueno y clorobenceno. Con contenidos en éster de vinilo superiores se emplean como  
20 disolventes los alcoholes, con preferencia el terc.-butanol.

La reacción de injertos en los copolímeros de etileno-éster de vinilo se puede realizar también en masa. En el injerto en masa se procede ventajosamente en forma  
25 continua. Aquí se han de ajustar los tiempos de residencia medios en el reactor y la temperatura con la constante de  
30

descomposición y la concentración del iniciador para alcanzar una transformación determinada y unos pesos moleculares suficientemente altos. Este procedimiento garantiza una repartición química relativamente unitaria de los monómeros en la fase resina.

La copolimerización de injertos se puede iniciar por irradiación ó mediante iniciadores suministradores de radicales. Como iniciadores de la polimerización son adecuados los compuestos azóicos, tales como el azobisisobutironitrilo y, especialmente, los percompuestos, tales como peroxidicarbonato de isopropilo, peroxidicarbonato de  $\alpha$ -etilhexilo, peroxidicarbonato de ciclohexilo, perpivalato de terc.-butilo, peroctoato de terc.-butilo, perneodecanoato de terc.-butilo, peróxido diacetílico, peróxido lauroílico, peróxido succínílico y peróxido dibenzoílico.

La concentración del iniciador asciende en la polimerización en solución a un 0,1 hasta 1,0% en peso, preferentemente 0,3 hasta 0,5% en peso, referido a la mezcla de monómero empleada. La polimerización de injerto se realiza a temperaturas entre 40°C y 250°C, preferentemente entre 60°C y 120°C.

Para lograr pesos moleculares altos y buenos rendimientos de injerto se inicia la polimerización de injerto preferentemente a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, a 60-70°C y se termina a temperaturas entre 80 y 100°C.

Para lograr efectos especiales, por ejemplo, reticulación del copolímero de etileno se puede realizar la reacción de injerto también en fase acuosa-heterogénea.

Para esta finalidad se inicia la polimerización

de injerto preferentemente calentando una solución de copolímero de etileno-éster de vinilo en una mezcla de los monómeros arriba mencionados, en presencia de 0,01-0,5% en peso de peróxido de la clase arriba mencionada, a una temperatura de reacción de 60-90°C. Cuando la polimerización haya progresado de manera que se alcance una transformación de un 20 hasta 30%, se termina mediante adición de una mezcla de agua y de una solución de agente de dispersión, la polimerización de injerto como polimerización perlada a 80-100°C.

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

Como agentes de dispersión sean mencionados el alcohol polivinílico, el acetato polivinílico parcialmente saponificado, los derivados de la celulosa, tales como la celulosa metílica ó  $\beta$ -hidroxietílica, los copolímeros de estireno-ácido acrílico ó de estireno-anhídrido de ácido maléico saponificado, los copolímeros de ácido metacrílico-metacrilato de metilo, poliacrilamida ó ácido poliacrílico.

La cantidad de los agentes de dispersión empleados asciende a un 0,01-3% en peso, preferentemente 0,5-2% en peso, referido a la fase orgánica empleada.

Si la polimerización en masa se realiza a 80-120°C entonces se presenta una reticulación parcial del sustrato de injerto. Esto conduce a unas propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo, a una mayor resistencia al impacto y a una mejor elaborabilidad. Los mismos efectos se pueden lograr también terminando la polimerización de un copolímero de injerto obtenido en masa o en solución en un tornillo sinfín de polimerización a 120-250°C bajo adición de peróxido.

En los procedimientos descritos se injertan los monómeros en un 80 hasta 100% sobre el sustrato, mientras si el ácido (met)acrílico ó (met)acrilato de alquilo, bajo las mismas condiciones y según el sustrato de injerto empleado, se presenta aproximadamente un 30% en peso y más del monómero empleado como copolímero libre.

El empleo de ácido (met)acrílico ó (met)acrilato de alquilo conduce a polímeros de injerto con distribución química igualada. Como ejemplos sean mencionados el fraccionamiento de un copolímero de injerto (ejemplo 11) con líquidos de mezcladores (dimetilformamida/metilciclohexano) (tabla 1):

En este método se efectúa una separación especialmente fuerte según la composición química de las moléculas del polímero, ésto es, también según la longitud del ramal de injerto y del peso molecular del sustrato de injerto (R. Kuhn, Makromolekulare. Chem. 177 (1976) 1525). En la fase metilciclohexano (MCH) se encuentra copolímero de etileno-acetato de vinilo sin injertar así como un copolímero con pocos ramales de injerto o cortos. En la fase dimetilformamida (DMF) se fracciona la resina sin injertar y el sustrato de injerto con peso molecular reducido.

Los valores de análisis indican un sustrato diferentemente injertado, lo que se debe parcialmente a la amplia distribución del peso molecular del sustrato. Por otra parte las proporciones de sustrato sin injertar y fase de resina libre son con toda seguridad muy reducidas ya que por el fraccionamiento adicional no era posible una ulterior separación. Los productos obtenidos según la presente invención son adecuados como material de recubrimiento y materiales

sintéticos termoplásticamente elaborables. Se pueden elaborar sin problema alguno en las máquinas usuales en la tecnología de los termoplásticos.

Las piezas conformadas extrusionadas o inyectadas tienen un alto brillo superficial que no se puede lograr sin los acrilatos como activadores del injerto. Además no se aprecia ninguna separación de la fase elastómera y fase resina bajo las condiciones de elaboración.

TABLA 1.- Fraccionamiento con líquidos desmezcladores

(DMF/MCH)

(Ejemplo 11):

Fase	% en peso	N [% en peso]	O [% en peso]	Rendimiento de injerto [%]
DMF	44,9	6,7	2,7	70
MCH	55,1	3,3	8,4	

EJEMPLOS 1-4.-

En un autoclave de 40 litros de capacidad, provisto de agitador, se disuelven 1500 g de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un 45% en peso de acetato de vinilo y una viscosidad según Mooney de 20 en 15,7 kg de terc.-butanol a 60° y se gasifica con N<sub>2</sub>. A esto se agrega una mezcla compuesta de 2.250 g de estireno, 750 g de acrilonitrilo y

- 1) 15 g de metilacrilato
- 2) 77 g de "
- 3) 240 g de "
- 4) 410 g de "

y 30 g de perpivalato terc.-butílico a 60°C y se polimeriza durante 6 horas a 60°C. Después se eleva la temperatura a 80°C y se bombean dos soluciones compuestas de 2.250 g de

estireno, 750 g de acrilonitrilo y

1) 15 g de metilacrilato

2) 77 g de "

3) 240 g de "

4) 410 g de "

así como 40 g de perpivalato de terc.-butilo en 1000 cc de terc.-butanol en el transcurso de 3 horas. A continuación se termina de polimerizar durante 3 horas a 80°C. Se alcanzan contenidos en sólidos entre un 28 y 32%. La elaboración se efectuó por precipitación en agua caliente y secado a 60°C. Se obtuvieron entre 7 y 8,5 kg de un copolímero de injerto blanco, pulverulento.

#### EJEMPLOS 5-8.-

Se procedió como en los ejemplos 1-4, con la diferencia de que se agregó acrilato de etilo en cantidades correspondientes. Los rendimientos ascendieron asimismo a 7 hasta 8,5 kg de copolímeros de injerto pulverulentos.

#### EJEMPLOS 9-12.-

En estos ejemplos se agregó acrilato de butilo en lugar de acrilato de metilo en cantidades correspondientes y se trabajó como en los ejemplos 1-4.

En la tabla 2 se han resumido los resultados de las comprobaciones efectuadas en los copolímeros de injerto obtenidos en los ejemplos 1-12. Las mediciones se realizaron según las siguientes normas:

Resistencia al impacto  $a_n$  según DIN 53.453

Resistencia al impacto en  $a_k$  según DIN 53.453  
pieza entallada

Resistencia a la presión de bola  $H_k$  según DIN 53.456  
después de 30 segundos

Módulo E de flexión según DIN 53.457

Temperatura Vicat, método B

según DIN 53.460

**TABLA 2:** Propiedades mecánicas de los copolímeros de injerto obtenidos según los ejemplos 1-12. El contenido de etileno-acetato de vinilo asciende en todas las muestras a un 22,0% en peso

Ejem plo	Acrilato	% en <sup>1)</sup> peso	$[\eta]$ <sup>2)</sup> $a_n$ [dl/g] [KJ/m <sup>2</sup> ]	$a_k$ [KJ/m <sup>2</sup> ]	Módu- lo E de flexión [N/mm <sup>2</sup> ]	Vicat B [°C]	$H_k$ [N/mm <sup>2</sup> ]	
1	Acrilato de metilo	0,5	0,66	31	3	2180	93	75
2	"	2,5	0,61	70	4	2210	92	76
3	"	7,5	0,73	33	3	2210	91	82
4	"	12,0	0,69	32	4	2360	92	86
5	Acrilato de etilo	0,5	0,68	33	4	2330	96	84
6	"	2,5	0,68	28	3	2340	94	85
7	"	7,5	0,70	29	3	2320	91	84
8	"	12,0	0,64	28	3	2330	90	84
9	Acrilato de n-buti lo	0,5	0,78	45	4	2990	95	79
10	"	2,5	0,40	48	3	2330	95	83
11	"	7,5	0,72	33	3	2390	92	87
12	"	12,0	0,56	27	3	2320	89	84

1) referido a los monómeros empleados

2)  $[\eta]$  : viscosidad límite, medido en DMF a 25°C

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

1.- Procedimiento para la obtención de polímeros de injerto compuestos de

5 A) 10-80% en peso de etileno-éster de vinilo, preferentemente copolímero de etileno-acetato de vinilo y

B) 90-20% de mezcla de monómeros a injertar, compuesta de:

I 5-50% en peso, preferentemente 5-30% en peso de (met)acrilonitrilo,

10 II 94,9-35% en peso, preferentemente 94,5-58,0% en peso de uno o varios aromatos de monovinilo y

15 III 0,1-15% en peso, preferentemente 0,5-12% en peso de ácido (met)acrílico ó de un (met)acrilato de alquilo, donde la suma de los componentes A y B y I - III asciende en cada caso a un 100% en peso, caracterizado porque 20-90% en peso de una mezcla de monómeros de

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

20 II 94,9-35% en peso de uno o varios aromatos de monovinilo y

25 III 0,1-15% en peso de ácido (met)acrílico ó de un (met)acrilato de alquilo se polimerizan en presencia de 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 radicales.

2.- Procedimiento para la obtención de copolímeros de injerto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 9 de MARZ 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUNZOS

En p. Firmado J. Suarez 