



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 398 505

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01) C08F 220/32 (2006.01) C08L 3/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 02.10.2009 E 09783678 (7)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.01.2013 EP 2350149
- (54) Título: Copolímeros con acrilatos de cadena larga
- (30) Prioridad:

14.10.2008 EP 08166596

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.03.2013

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%) 67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

YAMAMOTO, MOTONORI; LICHT, ULRIKE y SCHERZER, DIETRICH

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCION

Copolímeros con acrilatos de cadena larga

5

10

15

25

40

La presente invención se refiere a copolímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales de

- i) un 10 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un monómero seleccionado a partir del grupo constituido por un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, ester vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, olefina con 8 a 30 átomos de carbono y triglicérido de ácidos carboxílicos insaturados con 8 a 30 átomos de carbono;
- ii) un 0,5 a un 70 %, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero que contiene doble enlace con al menos un grupo epóxido, isocianato, carbodiimida, silano, \(\mathbb{G}\)-dicarbonilo, oxazolina o anhídrido;
- iii) un 0 aun 75 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de uno o varios monómeros seleccionados a partir del grupo constituido por compuesto aromático vinílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, derivado de acetofenona o benzofenona con insaturación etilénica, éster vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, éter vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, nitrilo con insaturación etilénica, amida con insaturación etilénica, halogenuro de vinilo, olefina con 2 a 7 átomos de carbono, lactama cíclica y mezclas de estos monómeros; y
- iv) un 0 a un 10 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero polimerizable a través de radicales con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico, o sus sales.
- La invención se refiere además a mezclas de polímeros que contienen estos copolímeros, así como al empleo de copolímeros como agentes de prolongación de cadenas, compatibilizadores y/o como estabilizador de hidrólisis, para la obtención de papel y cartón, para el acabado superficial en la industria papelera, textil y de cuero, y en pegamentos.
 - Los copolímeros que contienen metacrilatos de glicidilo y acrilatos de cadena corta como por ejemplo acrilato de nbutilo - son conocidos por la EP-A 1316 597. Estos copolímeros son apropiados, a modo de ejemplo, como pegamentos.
 - Además, por Stärke 1998, vol 50, nº 11-12, páginas 484 a 486 es sabido que los ácidos grasos de cadena larga entran en interacción con la estructura helicoidal del almidón, y conducen a una mayor compatibilidad del almidón en una matriz de polímero.
- En la US 6984694 es describe la adición a los policondensados como por ejemplo poliésteres -, copolímeros acrílicos como agentes de prolongación de cadenas, que enlazan en el poliéster debido a su alto contenido en componentes reactivos, por ejemplo metacrilato de glicidilo. No obstante, los comonómeros no contienen acrilatos de cadena larga. Una adición de tales compuestos a mezclas de polímeros constituidas por poliésteres y almidón como se muestra en la EP 1 656 423 puede aumentar la resistencia al desgarro de estos sistemas, pero la mejora de las propiedades para diversas aplicaciones de extrusión no es suficiente aún.
- 35 Se descubrió que los comonómeros según la invención, que contienen i) un monómero de cadena larga que contiene doble enlace y ii) un monómero reactivo, mejoran drásticamente las propiedades de mezclas de polímeros, en especial de mezclas de almidón.

En especial se han mostrado ventajosas las siguientes formas de ejecución de los copolímeros A), B) y C).

A) Copolímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales de

 i) un 10 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, en especial es preferente un (met)acrilato de alquilo con 10 a 20 átomos de carbono;

ii) un 0,5 a un 60 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido

5	de ácido maleico (MSA), éter alilglicidílico, etacrilato de glicidilo, isocianato de dimetil-meta- isopropenil-bencilo y anhídrido de ácido itacónico, en especial es preferente un metacrilato de glicidilo;
	iii) un 0 a un 75 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un compuesto aromático vinílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, o mezclas de estos monómeros, en especial es preferente estireno o acrilato de n-butilo;
10	iv) un 0 a un 10 % en peso de un monómero polimerizable a través de radicales con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico, o sus sales.
	B) Copolímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales de
15	i) un 30 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, en especial es preferente un (met)acrilato de alquilo con 10 a 20 átomos de carbono;
	ii) un 0,5 a un 30 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y MSA, en especial es preferente un metacrilato de glicidilo; y
20	iii) un 0 a un 25 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un estireno, o (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, en especial es preferente estireno o acrilato de n-butilo.
	C) Copolímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales de
25	i) un 10 a un 80 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, en especial es preferente un (met)acrilato de alquilo con 10 a 20 átomos de carbono;
	ii) un 10 a un 60 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y MSA, en especial es preferente un metacrilato de glicidilo; y
30	iii) un 0 a un 25 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un estireno, o (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, en especial es preferente estireno o acrilato de n-butilo.
	Los copolímeros según la invención se pueden obtener análogamente a los procedimientos descritos en la EP 1316597 y la EP 655465.
35	Los monómeros i) según la invención pueden ser (met)acrilatos de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres vinílicos con 8 a 30 átomos de carbono, olefinas con 8 a 30 átomos de carbono, olefinas con 8 a 30 átomos de carbono o glicéridos (es decir, ésteres de glicerina) constituidos por ácidos carboxílicos insaturados con 8 a 30 átomos de carbono. Son preferentes ésteres vinílicos con 10 a 20 átomos de carbono, éteres vinílicos con 10 a 20 átomos de carbono, y de modo especialmente preferente (met)acrilatos de alquilo con 10 a 20 átomos de carbono.
40	Se debe entender por (met)acrilatos de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, ésteres vinílicos con 8 a 30 átomos de carbono, éteres vinílicos con 8 a 30 átomos de carbono, olefinas con 8 a 30 átomos de carbono o glicéridos (es decir, ésteres de glicerina) constituidos por ácidos carboxílicos insaturados con 8 a 30 átomos de carbono, en especial: ésteres (met)acrílicos de ácidos de cadena larga, como acrilato de laurilo, acrilato de hexadecilo, acrilato de estearilo,

acrilato de behenilo; ésteres vinílicos y éteres vinílicos, como éster vinílico de ácido láurico, éster vinílico de ácido

hexadecanoico, éster vinílico de ácido esteárico, éster vinílico de ácido behénico, éter laurilvinílico, éter hexadecilvinílico, éter estearilvinílico y éter behenilvinílico. En el caso de glicéridos se debe entender los ésteres de glicerina de ácidos carboxílicos insaturados, como ácido linoleico y linolénico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido icosénico, ácido eicosapentaenoico, preferentemente ácidos grasos poliinsaturados. Los monómeros especialmente preferentes son (met)acrilatos, como acrilato de laurilo, acrilato de hexadecilo, acrilato de estearilo y acrilato de behenilo.

5

30

El componente i) (por ejemplo acrilato de laurilo) se emplea por regla general en un 10 a un 90 % en peso, preferentemente un 20 a un 80 % en peso, de modo especialmente preferente un 30 a un 60 % en peso - referido al peso total de componentes i a iv.

Los monómeros reactivos ii) son generalmente monómeros que contienen doble enlace con al menos un grupo epóxido, isocianato, carbodiimida, silano, ß-dicarbonilo, oxazolina o anhídrido. Se debe entender por éstos en especial acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, MSA, alilglicidiléter, etacrilato de glicidilo, isocianato de acriloilo, isocianatos de dimetil-meta-isopropenil-bencilo y anhídrido de ácido itacónico, diacetonacrilamida, viniltrialcoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniloxazolina, isopropeniloxazolina. Monómeros preferentes son acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, MSA, éter alilglicidílico, etacrilato de glicidilo, isocianatos de dimetil-meta-isopropenil-bencilo y anhídrido de ácido itacónico. En especial son preferentes acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y MSA.

Los monómeros ii) se emplean generalmente en un 0,5 - 70 % en peso, preferentemente un 10 a un 65, de modo especialmente preferente un 20 a un 60 % en peso - referido al peso total de componentes i a iv.

Los monómeros ii) pueden ser compuestos aromáticos vinílicos, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, derivados de acetofenona o benzofenona con insaturación etilénica, éster vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, éter vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, amidas con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, olefinas con 2 a 7 átomos de carbono, lactamas cíclicas o mezclas de estos monómeros.

Como compuestos aromáticos vinílicos entran en consideración viniltolueno, α- y p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno.

Como (met)acrilatos de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono se deben citar, a modo de ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En especial también son apropiadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo. Además se debe entender por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono monómeros que contienen grupos hidroxilo, como especialmente (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 7 átomos de carbono y monómeros que contienen grupos ureido, como (met)acrilatos de ureido con 1 a 7 átomos de carbono.

Se entiende por derivados de acetofenona o benzofenona con insaturación etilénica los fotoiniciadores descritos en la EP-A-346 734, EP-A-377199, DE-A-4 037 079 y la DE-A-3 844 444. En el caso del grupo con insaturación etilénica se trata preferentemente de un grupo acrilo o metacrilo.

Esteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 7 átomos de carbono son, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo.

Como éteres vinílicos entran en consideración, por ejemplo, éteres vinilmetílicos o éteres vinilisobutilicos.

Son ejemplos de nitrilos con insaturación etilénica acrilonitrilo y metacrilonitrilo, son ejemplos de amidas con insaturación etilénica acrilamida o (met)acrilamida.

40 Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica substituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Se debe entender por olefinas con 2 a 7 átomos de carbono hidrocarburos con 2 a 7 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos, como por ejemplo butadieno, isopreno y cloropreno, etileno o propileno.

Como lactamas cíclicas entran en consideración, a modo de ejemplo, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama.

Los monómeros iv) portan grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, o sus sales. Cítense, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, ácido vinilfosfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Es preferente ácido acrílico.

La obtención de copolímeros mediante polimerización en disolución a través de radicales y subsiguiente destilación se describe en la EP 655465. Los pesos moleculares (determinados mediante GPC en THF con poliestireno como patrón) ascienden generalmente a Mn 1000-100 000, o bien Mw 2000 - 200 000, son especialmente preferentes pesos moleculares Mn 1000 - 10 000 y Mw 2000 - 20 000.

Los pesos moleculares y el contenido en monómero ii) se seleccionan preferentemente de modo que en media se presenta por cadena al menos un grupo apto para la reacción con los componentes de la mezcla de polímeros, de modo completamente preferente éstos son dos o más.

En la incorporación en la mezcla de polímeros puede ser ventajoso que el copolímero presente a 23º una viscosidad nula de < 100 Pas.

Los copolímeros se pueden emplear en disolución, como dispersión o emulsión, como producto sólido o líquido, de modo especialmente preferente como fusión de baja viscosidad.

Los copolímeros según la invención se pueden emplear para la obtención de papel, cartulina y cartón. Especialmente son apropiados para apoyar el encolado de papel, como se describe en la WO 2004 037867. Combinaciones de los polímeros según la invención con almidón contribuyen a un encolado mejorado. Estas pueden ser también dispersables en agua bajo empleo concomitante de los monómeros iv, o se pueden añadir como sistemas de almidón al 100 %.

20 También se pueden emplear para la mejora de la resistencia a la humedad de papel.

5

10

25

30

35

40

45

Los pegamentos para el revestimiento laminar (revestimientos técnicos, revestimientos de láminas compuestas y láminas brillantes) se deben adherir convenientemente sobre superficies apolares. En estas aplicaciones, descritas en la WO2004058834, los polímeros según la invención son apropiados para favorecer la afluencia de los pegamentos a las superficies de láminas de material sintético. Especialmente en el caso de empleo de láminas de polietileno o polipropileno. Los polímeros según la invención con fracciones de monómeros iv) se pueden dispersar en agua, y de este modo emplear también en pegamentos acuosos.

Los copolímeros son apropiados también para el hidrofobizado de fibras textiles. Se pueden aplicar al 100 %, en disolventes o agua (EP-A 1751345). En el apresto de cuero se pueden emplear como agentes de hidrofobizado (WO199804748). Como imprimador sobre madera impiden migraciones de componentes de bajo peso molecular de la madera a la superficie, y viceversa, la eliminación de substancias de revestimiento en la madera. Se pueden emplear para la mejora de la compatibilidad de agentes aglutinantes y polisacáridos en la unión de fibras, como se describe en la EP-A 911361.

Los copolímeros según la invención se pueden incorporar, a modo de ejemplo, en la extrusora como adición en mezclas de polímeros. Los copolímeros según la invención son apropiados en especial como agentes de prolongación de cadenas, compatibilizadores y/o estabilizadores de hidrólisis en polímeros - en especial polímeros biodegradables y mezclas de polímeros. Los copolímeros contrarrestan la degradación térmica de polímeros. En especial se entiende por polímeros polímeros de condensación, como por ejemplo poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos y polisulfonas.

Como se ha mencionado inicialmente, los copolímeros según la invención son apropiados como aditivo en polímeros que contienen almidón. Se pueden obtener polímeros que contienen almidón mediante extrusión de poliéster, almidón (no termoplastificado o termoplastificado), copolímero, y en caso dado plastificante, como por ejemplo glicerina o sorbita, que se emplean para el plastificado de almidón. Almidón, no plastificado, y en especial plastificado, es una interesante carga en polímeros biodegradables, como ácido poliláctico, polihidroxialcanoato, policarbonato, policaprolactona y poliésteres alifáticos y/o alifáticos/aromáticos biodegradables. Almidón es por regla general almidón de maíz o almidón de patata.

Como poliéster biodegradable es apropiado, a modo de ejemplo, ácido poliláctico. Preferentemente se emplea ácido poliláctico con el siguiente perfil de propiedades:

- * un índice volumétrico de fusión (MVR a 190°C y 2,16 kg según ISO 1133 de 0,5 preferentemente 2 a 30 y en especial hasta 9 ml/10 minutos;
- * un punto de fusión por debajo de 240°C;

5

15

20

25

30

- * un punto de transición vítrea (Tg) mayor que 55°C;
- * un contenido en agua menor que 1000 ppm;
- * un contenido residual en monómeros (L-lactida) menor que un 0,3 %;
- * un peso molecular mayor que 80 000 Dalton.
- Acidos polilácticos preferentes son, a modo de ejemplo, NatureWorks® 020 o 4042D (ácido poliláctico de la firma Nature-Works).

En primer término se entiende por polihidroxialcanoatos poli-4-hidroxibutiratos y poli-3-hidroxibutiratos, además están incluidos copoliésteres de los hidroxibutiratos citados anteriormente con 3-hidroxivaleratos. Poli-4-hidroxibutiratos son conocidos en especial por la firma Metabolix. De distribuyen bajo el nombre comercial Mirel®. Poli-3-hidroxibutiratos se distribuyen, a modo de ejemplo, por la firma PHB Industrial bajo la marca registrada Biocycle® y bajo el nombre Enmat® por la firma Tianan.

Los polihidroxialcanoatos presentan por regla general un peso molecular $M_{\rm w}$ de 100 000 a 1 000 000, y preferentemente de 300 000 a 600 000.

Por poliésteres parcialmente aromáticos a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos/aromáticos se entiende también derivados de poliéster, como polieteréster, poliesteramidas o polieteresteramidas. A los poliésteres parcialmente apropiados pertenecen poliésteres lineales de cadenas no prolongadas (WO 92/09654). Son preferentes poliésteres de cadenas prolongadas y/o ramificadas parcialmente aromáticos. Estos últimos son conocidos por los documentos citados inicialmente WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. Del mismo modo entran en consideración mezclas de diversos poliésteres parcialmente aromáticos. Los adelantos interesantes más recientes se basan en materias primas regenerativas (véase la WO-A 2006/097353, la WO-A 2006/097354, así como la EP 08165372.7). Por poliésteres parcialmente aromáticos se debe entender en especial productos como Ecoflex® (BASF SE), Eastar® Bio y Origo-Be® (Novamont).

Se distribuyen poliésteres a base de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos, como succinato de polibutileno (PBS), succinato-adipato de polibutileno (PBSA), succinato-sebacato de polibutileno (PBSSe), a modo de ejemplo, por la firma Showa Highpolymers bajo el nombre comercial Bionolle®. Para adelantos más recientes véase, a modo de ejemplo, la EP 08165370.1.

La policaprolactona se comercializa por la firma Daicel bajo el nombre comercial Placcel®.

En especial se entiende por policarbonatos alifáticos carbonato de polietileno y carbonato de polipropileno.

35 Métodos de medida

El valor de K según Fikentscher se determinó en THF a 21°C en una disolución al 1 %.

El peso molecular se midió por medio de GPC frente a patrón de poliestireno en THF con un 0,1 % de ácido trifluoracético.

Ejemplo 1

En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio, refrigerante de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se dispusieron en corriente de nitrógeno ligera y se calentaron a 140° C 791 g de o-xileno. Se añadieron 50 g de una mezcla de monómeros constituida por un 40 % de acrilato de 2-etilhexilo, un 40 % de acrilato de laurilo y un 20 % de metacrilato de glicidilo. Tras alcanzar de nuevo 140° C se añadieron 20 g de una disolución de iniciador constituida por 20 g de peroctoato de terc-butilo y 180 g de o-xileno, y se inició la polimerización 10 minutos. Después se alimentaron 950 g de mezcla de monómeros en 3 h y 180 g de disolución de iniciador en 3 h. A continuación se añadió una disolución de 1 g de peroctoato de terc-butilo en 50 g de o-xileno en 5 minutos, y se concluyó la polimerización 45 minutos. Después se eliminó el disolvente bajo vacío, y se desgasificó aún 1 h a 140°C y < 100 mbar.

10 Contenido en producto sólido: 98,8 %, valor de K (1 % en THF): 11,4.

Peso molecular: Mn 3000; Mw 5400.

Ejemplo 2

15

20

En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio, refrigerante de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se dispusieron en corriente de nitrógeno ligera y se calentaron a 140°C 596 g de o-xileno. Se añadieron 37,7 g de una mezcla de monómeros constituida por un 10 % de acrilato de 2-etilhexilo, un 70 % de acrilato de laurilo y un 20 % de metacrilato de glicidilo. Tras alcanzar de nuevo 140°C se añadieron 15 g de una disolución de iniciador constituida por 15 g de peroctoato de terc-butilo y 135,7 g de o-xileno, y se inició la polimerización 10 minutos. Después se alimentaron 716 g de mezcla de monómeros en 3 h y 135,7 g de disolución de iniciador en 3 h. A continuación se añadió una disolución de 0,75 g de peroctoato de terc-butilo en 37,7 g de o-xileno en 5 minutos, y se concluyó la polimerización 45 minutos. Después se eliminó el disolvente bajo vacío, y se desgasificó aún 1 h a 140°C y < 100 mbar.

Contenido en producto sólido: 98,2 %, valor de K (1 % en THF): 12.

Peso molecular: Mn 3000: Mw 5700.

Ejemplo 3

En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio, refrigerante de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se dispusieron en corriente de nitrógeno ligera y se calentaron a 140°C 716 g de o-xileno. Se añadieron 53,7 g de una mezcla de monómeros constituida por 730 g de acrilato de laurilo, 200 g de metacrilato de glicidilo y 70 g de anhídrido de ácido maleico, disueltos en 75 g de o-xileno. Tras alcanzar de nuevo 140°C se añadieron 20 g de una disolución de iniciador constituida por 20 g de peroctoato de terc-butilo y 200 g de o-xileno, y se inició la polimerización 10 minutos. Después se alimentaron 1021 g de mezcla de monómeros en 3 h y 180 g de disolución de iniciador en 3 h. A continuación se añadió una disolución de 1 g de peroctoato de terc-butilo en 50 g de o-xileno en 5 minutos, y se concluyó la polimerización 45 minutos. Después se eliminó el disolvente bajo vacío, y se desgasificó aún 1 h a 140°C y < 100 mbar.

Contenido en producto sólido: 98,0 %, valor de K (1 % en THF): 12,9.

35 Peso molecular: Mn 3000; Mw 6800.

Ejemplo 4

40

En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio, refrigerante de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se dispusieron en corriente de nitrógeno ligera y se calentaron a 140°C 791 g de o-xileno. Se añadieron 50 g de una mezcla de monómeros constituida por un 50 % de acrilato de laurilo y un 50 % de metacrilato de glicidilo. Tras alcanzar de nuevo 140°C se añadieron 20 g de una disolución de iniciador constituida por 20 g de peroctoato de terc-butilo y 180 g de o-xileno, y se inició la polimerización 10 minutos. Después se alimentaron 950 g de mezcla de monómeros en 3 h y 180 g de disolución de iniciador en 3 h. A continuación se añadió una disolución de 1 g de peroctoato de terc-butilo en 50 g de o-xileno en 5 minutos, y se concluyó la polimerización 45 minutos. Después se eliminó el disolvente bajo vacío, y se desgasificó aún 1 h a 140°C y < 100 mbar.

Contenido en producto sólido: 98,1 %, valor de K (1 % en THF): 13,9.

Ejemplo 5

5

10

En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio, refrigerante de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se dispusieron en corriente de nitrógeno ligera y se calentaron a 140°C 791 g de o-xileno. Se añadieron 50 g de una mezcla de monómeros constituida por un 40 % de acrilato de 2-etilhexilo, un 30 % de acrilato de laurilo, un 20 % de metacrilato de glicidilo y un 10 % de aceite de soja. Tras alcanzar de nuevo 140°C se añadieron 20 g de una disolución de iniciador constituida por 20 g de peroctoato de terc-butilo y 180 g de o-xileno, y se inició la polimerización 10 minutos. Después se alimentaron 950 g de mezcla de monómeros en 3 h y 180 g de disolución de iniciador en 3 h. A continuación se añadió una disolución de 1 g de peroctoato de terc-butilo en 50 g de o-xileno en 5 minutos, y se concluyó la polimerización 45 minutos. Después se eliminó el disolvente bajo vacío, y se desgasificó aún 1 h a 140°C y < 100 mbar.

Ejemplos de aplicación

Obtención de mezclas de polímeros que contienen almidón

En una extrusora bihusillo (ZSK25) se confeccionó y se granuló en baño de agua poliéster (Ecoflex FBX 7011), copolímero según la invención, almidón (Perfectamyl D6), glicerina y agua a 180°C en las proporciones cuantitativas indicadas en la tabla 1. El índice de revoluciones de la hélice ascendía a 250 rpm, y el rendimiento a 5 kg/h. El granulado se elaboró mediante prensado a 160°C para dar láminas con un grosor de lámina de 200 μm.

Ensayos mecánicos

A partir de las láminas se troquelaron probetas (barra para ensayos de tracción) y se llevó a cabo el ensayo mecánico según ISO 527-3.

Tabla 1: propiedades mecánicas de las mezclas de polímeros B1 a B10 según la invención y de las mezclas comparativas V1 y V2

	B1	B2	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	V1	V2
Almidón (Perfectamyl	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
D6) [% en peso]													
Ecoflex FBX 7011 [% en	55	55	55	55	55	55	55	55	41	41	41	55	55
peso]													
PLA (Naturework									14	14	14		
4042) [% en peso]													
Glicerina	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
[% en peso]													
Agua	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
[% en peso]													
Ej. 1	0,5	0,2							0,5				
[% en peso*]													
Ej. 2			0,2	0,5						0,5			
[% en peso*]													
Ej. 4					0,2	0,5					0,5		
[% en peso*]													
Ej. 5							0,2	0,5					
[% en peso*]													

Joncryl ADR 4368												0,5	
Resistencia a la rotura (MPa)	35	27	25	30	28	38	26	32	34	33	39	26	22
Alargamiento de rotura (%)	750	690	660	690	700	790	680	755	760	743	733	674	515
Módulo E (MPa)	110	112	107	109	115	119	110	115	250	243	264	120	112

% en peso * = % en peso, referido a la mezcla de polímeros

5

Los resultados mostrados en la tabla 1 muestran sorprendentemente que las mezclas de polímeros según la invención presentan una resistencia a la rotura y un alargamiento de rotura claramente más elevados que la mezcla comparativa V1 con un 0,5 % en peso, referido a la mezcla de polímeros, del conocido Joncryl® ADR 4368, y que V2 (sin adición de un copolímero).

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezcla de polímeros que contiene un 0,05 a un 20 % en peso de un copolímero accesible mediante polimerización a través de radicales de
 - i) un 10 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un monómero seleccionado a partir del grupo constituido por un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, ester vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, olefina con 8 a 30 átomos de carbono y triglicérido de ácidos carboxílicos insaturados con 8 a 30 átomos de carbono;
 - ii) un 0,5 a un 70 %, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero que contiene doble enlace con al menos un grupo epóxido, isocianato, carbodiimida, silano, ß-dicarbonilo, oxazolina o anhídrido;
 - iii) un 0 aun 75 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de uno o varios monómeros seleccionados a partir del grupo constituido por compuesto aromático vinílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, derivado de acetofenona o benzofenona con insaturación etilénica, éster vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, éter vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, nitrilo con insaturación etilénica, amida con insaturación etilénica, halogenuro de vinilo, olefina con 2 a 7 átomos de carbono, lactama cíclica y mezclas de estos monómeros; y
 - iv) un 0 a un 10 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero polimerizable a través de radicales con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico, o sus sales.

almidón termoplastificado o no termoplastificado, y en caso dado otros polímeros.

5

10

15

30

40

- 20 2.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, siendo accesible el copolímero mediante polimerización a través de radicales de
 - i) un 10 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono;
- ii) un 0,5 a un 60 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, anhídrido de ácido maleico, éter alilglicidílico, etacrilato de glicidilo, isocianato de dimetil-meta-isopropenil-bencilo y anhídrido de ácido itacónico;
 - iii) un 0 a un 75 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un compuesto aromático vinílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, o mezclas de estos monómeros;
 - iv) un 0 a un 10 % en peso de un monómero polimerizable a través de radicales con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico, o sus sales.
 - 3.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, siendo el copolímero accesible mediante polimerización a través de radicales de
- i) un 30 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono;
 - ii) un 0,5 a un 30 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y anhídrido de ácido maleico; y
 - iii) un 0 a un 25 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un estireno, o (met)acrilato de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

4.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, siendo el copolímero accesibles mediante polimerización a través de radicales de

5

10

15

20

35

- i) un 10 a un 80 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono:
- ii) un 10 a un 60 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y anhídrido de ácido maleico; y
- iii) un 0 a un 25 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un estireno, o (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono.
- 5.- Copolímeros con pesos moleculares Mw de 2000 a 20 000, accesibles mediante polimerización a través de radicales de
 - i) un 10 a un 80 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de al menos un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono o éter vinílico con 8 a 30 átomos de carbono;
 - ii) un 10 a un 60 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un monómero reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y anhídrido de ácido maleico; y
- iii) un 0 a un 25 % en peso, referido al peso total de componentes i a iii, de un estireno, o (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono.
 - 6.- Mezcla de polímeros según las reivindicaciones 1 a 4, significando otros polímeros uno o varios polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por ácido poliláctico, polihidroxialcanoato, policaprolactona, poliésteres alifáticos y/o alifáticos/aromáticos biodegradables.
- 7.- Mezcla de polímeros que contiene un 0,1 a un 5 % en peso de copolímero según la reivindicación 5, y un 99,9 a un 95 % en peso de uno o varios policondensados seleccionados a partir del grupo constituido por poliamida, poliéster, policarbonato y poliuretano.
 - 8.- Empleo de copolímeros según la reivindicación 5 como prolongadores de cadenas de polímeros, o bien mezclas de polímeros.
 - 9.- Empleo de copolímeros según la reivindicación 5 como rectificador de compatibilidad en mezclas de polímeros.
- 30 10.- Empleo de copolímeros según la reivindicación 5 como estabilizador de hidrólisis en mezclas de polímeros.
 - 11.- Empleo de copolímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales de
 - i) un 10 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un monómero seleccionado a partir del grupo constituido por un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, ester vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, olefina con 8 a 30 átomos de carbono y triglicérido de ácidos carboxílicos insaturados con 8 a 30 átomos de carbono;
 - ii) un 0,5 a un 70 %, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero que contiene doble enlace con al menos un grupo epóxido, isocianato, carbodiimida, silano, ß-dicarbonilo, oxazolina o anhídrido;
- iii) un 0 a un 75 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de uno o varios monómeros seleccionados a partir del grupo constituido por compuesto aromático vinílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, derivado de acetofenona o benzofenona con insaturación etilénica, éster vinílico

con 1 a 7 átomos de carbono, éter vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, nitrilo con insaturación etilénica, amida con insaturación etilénica, halogenuro de vinilo, olefina con 2 a 7 átomos de carbono, lactama cíclica y mezclas de estos monómeros; y

iv) un 0 a un 10 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero polimerizable a través de radicales con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico, o sus sales,

para la obtención de papel y cartón.

5

10

15

20

- 12.- Empleo de copolímeros accesibles mediante polimerización a través de radicales de
 - i) un 10 a un 90 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de al menos un monómero seleccionado a partir del grupo constituido por un (met)acrilato de alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, éster vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, ester vinílico con 8 a 30 átomos de carbono, olefina con 8 a 30 átomos de carbono y triglicérido de ácidos carboxílicos insaturados con 8 a 30 átomos de carbono;
 - ii) un 0,5 a un 70 %, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero que contiene doble enlace con al menos un grupo epóxido, isocianato, carbodiimida, silano, ß-dicarbonilo, oxazolina o anhídrido;
 - iii) un 0 a un 75 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de uno o varios monómeros seleccionados a partir del grupo constituido por compuesto aromático vinílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, derivado de acetofenona o benzofenona con insaturación etilénica, éster vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, éter vinílico con 1 a 7 átomos de carbono, nitrilo con insaturación etilénica, amida con insaturación etilénica, halogenuro de vinilo, olefina con 2 a 7 átomos de carbono, lactama cíclica y mezclas de estos monómeros; y
 - iv) un 0 a un 10 % en peso, referido al peso total de componentes i a iv, de un monómero polimerizable a través de radicales con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico, o sus sales.

para el acabado superficial en la industria papelera, textil y del cuero.