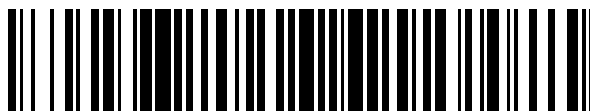


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 916**

51 Int. Cl.:

C08F 255/04 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

C08L 23/28 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C08J 3/05 (2006.01)

C08G 65/334 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2013 PCT/JP2013/053013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13145884**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2013 E 13769071 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2832770**

54 Título: **Procedimiento para producir una composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa**

30 Prioridad:

29.03.2012 JP 2012076604

29.03.2012 JP 2012076605

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

18.09.2017

73 Titular/es:

**TOYOBO CO., LTD. (100.0%)
2-8 Dojima Hama 2-chome Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP**

72 Inventor/es:

**ASO, HIDEO;
KASHIHARA, KENJI y
ISOMOTO, KENICHIRO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 632 916 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir una composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada que puede utilizarse como componente para impartir adhesión a resinas de poliolefina, tales como propileno, para una amplia serie de aplicaciones, incluidos materiales de recubrimiento, tintas, adhesivos, etc.

Técnica anterior

El polipropileno y otras resinas de poliolefina son económicos y presentan unas propiedades excelentes, tales como propiedades físicas mecánicas y propiedades químicas. En consecuencia, se utilizan en grandes cantidades en una amplia serie de sectores, incluidos el sector del automóvil, etc. No obstante, debido a que las resinas de poliolefina no tienen un grupo polar en la molécula, poseen generalmente una superficie polar reducida, lo que, problemáticamente, dificulta el recubrimiento y la adhesión.

Por este motivo se utilizan poliolefinas modificadas para el recubrimiento y la adhesión de resinas de poliolefina una vez disueltas en disolventes orgánicos, tales como tolueno y xileno. No obstante, en términos de problemas medioambientales, problemas de seguridad y salud y problemas similares, es deseable hacer hidrosolubles las poliolefinas modificadas, y se están llevando a cabo muchos estudios sobre cómo hacer hidrosolubles las poliolefinas modificadas.

Por ejemplo, el documento PTL 1 divulga un procedimiento para obtener una composición de resina acuosa, comprendiendo el procedimiento añadir una amina a una solución en tolueno de polipropileno clorado modificado con ácido, añadir un tensioactivo después del mezclado de la mezcla, añadir gradualmente agua para la emulsificación y eliminar el tolueno a presión reducida. No obstante, es probable que se produzca la formación de espuma en la etapa de eliminación del tolueno debido a la presencia del tensioactivo. Esto causa el problema de un tiempo de procesamiento más prolongado debido a que es necesario eliminar el tolueno a la vez que se suprime la formación de espuma.

Además, el documento PTL 2 divulga un procedimiento para obtener una dispersión acuosa de resina, comprendiendo el procedimiento fundir una poliolefina modificada, mezclar un tensioactivo y/o alcohol y amina como agente auxiliar para hacer hidrosoluble la poliolefina modificada y añadir agua a una temperatura elevada y una presión elevada. No obstante, dado que la poliolefina modificada se hace hidrosoluble fundiéndola, es difícil hacer hidrosoluble la poliolefina modificada si la viscosidad de la masa fundida es demasiado elevada cuando la poliolefina modificada se hace hidrosoluble. Por lo tanto, el peso molecular de la poliolefina modificada que puede utilizarse es limitado. Además, debido a que es sustancialmente necesario añadir una gran cantidad de agente auxiliar para hacer hidrosoluble la poliolefina modificada, se generan problemas tales como que es necesario reducir la resistencia al agua de la película seca de la dispersión de resina acuosa y que el dispositivo utilizado para hacer hidrosoluble la poliolefina modificada debería ser un reactor que fuera resistente a una temperatura elevada y una presión elevada.

Para mejorar estos problemas, se están investigando procedimientos para producir una composición de resina acuosa haciendo reaccionar una poliolefina modificada con un tensioactivo. Por ejemplo, los documentos PTL 3 y PTL 4 divulgan procedimientos de producción en los que una poliolefina modificada con ácido se hace reaccionar con un polímero hidrófilo y se disuelve en un disolvente orgánico, operación seguida de la adición de agua para formar una dispersión. Sin embargo, dado que se utiliza sustancialmente una gran cantidad de polímero hidrófilo en la reacción, se producen problemas tales como que las propiedades físicas de la película de recubrimiento como agente de recubrimiento son afectadas negativamente; por ejemplo, la resistencia al agua de la película seca de la dispersión acuosa de resina se reduce.

Para mejorar estos problemas, se están investigando procedimientos para producir una composición de resina acuosa sin utilizar un agente auxiliar para hacer hidrosolubles las poliolefinas modificadas. Por ejemplo, el PTL 5 divulga un procedimiento de producción utilizando un tipo específico de disolvente orgánico.

Listado de referencias

60

Literatura de patente

PTL 1: documento JPH3-182534A
 PTL 2: documento JP2930511B
 PTL 3: documento JP2007-321105A
 PTL 4: documento JP2008-163289A

PTL 5: documento JP2009-79078A
 PTL 6: documento JP2010-084137A
 PTL 7: documento JP2005-036076A
 PTL 8: documento JP2009079078A

5

Sumario de la invención

Problema técnico

10 En efecto, las dispersiones acuosas de resina de poliolefina modificada que no contienen un tensioactivo presentan problemas con respecto a la estabilidad en almacenamiento a largo plazo y a la estabilidad mecánica. Además, sus condiciones de almacenamiento pueden ser limitadas, en comparación con dispersiones acuosas de resina de poliolefina modificada en las que el agente auxiliar para hacer hidrosolubles las poliolefinas modificadas, tal como un tensioactivo, se adsorbe en las partículas de dispersión con fines de protección.

15 Además, las dispersiones acuosas de resina de poliolefina modificada que no contienen un tensioactivo pueden tener un problema de humectabilidad con respecto a sustratos de poliolefina que tienen una superficie polar reducida. Es decir, cuando una dispersión acuosa de resina de poliolefina modificada se aplica a la superficie de un sustrato de poliolefina y se seca para formar una película de recubrimiento seca, se obtiene una película de recubrimiento seca uniforme mediante un proceso en el que las partículas de la dispersión se fusionan entre sí mientras se evapora el agua; no obstante, dado que una dispersión acuosa de resina de poliolefina modificada que no contiene ningún tensioactivo tiene una humectabilidad inferior con respecto a resinas de poliolefina, es difícil obtener una película de recubrimiento seca uniforme cuando la dispersión se aplica a la superficie de un sustrato de poliolefina. Como consecuencia, pueden ser reducidas diversas propiedades físicas de la película de recubrimiento, tales como la adhesión al sustrato de poliolefina.

20

25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir eficazmente una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada que tenga una adhesión y una resistencia al agua excelentes, comprendiendo el procedimiento etapas específicas, con las que puede suprimirse la formación de espuma durante la eliminación del disolvente orgánico y puede reducirse el tiempo de procesamiento.

30

Solución al problema

35 Como resultado de una investigación amplia para lograr el objetivo anterior, los presentes inventores descubrieron que el objetivo anterior puede lograrse utilizando el procedimiento siguiente para producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. De esta forma se ha completado la presente invención.

40 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada siguiente. En la presente solicitud, las composiciones de dispersión acuosa antes de mezclar un tensioactivo se denominan "dispersiones acuosas de poliolefina modificada" y las composiciones de dispersión acuosa después de mezclar un tensioactivo se denominan "composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada", por conveniencia.

Punto 1

45

Un procedimiento para producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada que comprende las etapas (1) y (2):

50 (1) etapa 1, obtención de una dispersión acuosa de poliolefina modificada utilizando una poliolefina modificada, un disolvente orgánico, un compuesto de base y agua como materiales de partida, y

(2) etapa 2, mezclado de un tensioactivo con la dispersión acuosa de poliolefina modificada en una cantidad del 0,1 al 10% en peso en base al peso de la poliolefina modificada,

55 en el que la poliolefina modificada tiene un índice de acidez de 5 a 50 mg de KOH/g, en el que la poliolefina modificada es una poliolefina modificada con ácido y/o una poliolefina clorada modificada con ácido, y en el que el disolvente orgánico se elimina entre la etapa 1 y la etapa 2.

Punto 2

60

El procedimiento de producción según el punto 1, en el que la poliolefina clorada modificada con ácido tiene un contenido de cloro del 10 al 35% en peso.

Punto 3

65

El procedimiento de producción según uno cualquiera de los puntos 1 o 2, en el que la poliolefina modificada

tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 150.000.

Punto 4

5 El procedimiento de producción según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que la poliolefina modificada se obtiene mediante modificación con ácido de un copolímero de propileno- α -olefina, o mediante modificación con ácido de un copolímero de propileno- α -olefina seguida de cloración, y el copolímero de propileno- α -olefina tiene un contenido de componente propileno del 60 al 97% en moles.

10 Punto 5

El procedimiento de producción según el punto 4, en el que el copolímero de propileno- α -olefina es un copolímero de propileno- α -olefina sintetizado utilizando un catalizador de metaloceno.

15 Punto 6

El procedimiento de producción según uno cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que el disolvente orgánico incluye por lo menos un disolvente basado en éter.

20 Punto 7

El procedimiento de producción según uno cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que el tensioactivo es un tensioactivo iónico que tiene un HLB de 9 o superior.

25 Punto 8

El procedimiento de producción según el punto 7, en el que el tensioactivo no iónico que tiene un HLB de 9 o superior es por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en

- 30 tensioactivos a base de polioxialquilen-alkil-éter,
 tensioactivos a base de polioxialquilen-fenilo estirenado-éter,
 tensioactivos a base de polioxialquilen-alkil-fenil-éter,
 tensioactivos a base de polioxialquilen-alkil-amina,
 tensioactivos a base de polioxialquilen-amina,
35 tensioactivos a base de polioxialquilen-alkil-amida,
 tensioactivos a base de éster de ácido graso de polioxialquileno,
 tensioactivos a base de polímero de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno,
 tensioactivos a base de polímero aleatorio de óxido de etileno-óxido de propileno y
 tensioactivos a base de éster de ácido graso de polioxialquilen-sorbitán.

40

Efectos ventajosos de la invención

Debido a las etapas específicas, con el procedimiento para producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada según la presente invención puede evitarse la formación de espuma durante la eliminación del disolvente orgánico y puede reducirse significativamente el tiempo de procesamiento. Además, debido a que se mezcla un tensioactivo después de eliminar el disolvente orgánico, el tipo y la cantidad de tensioactivo puede seleccionarse de forma adecuada en función de la aplicación de la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. La composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida presenta una adhesión y una resistencia al agua excelentes.

50

Descripción de las formas de realización

La presente invención se describe a continuación en detalle.

55 La presente invención es un procedimiento para producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada, comprendiendo el procedimiento obtener una dispersión acuosa de poliolefina modificada utilizando una poliolefina modificada, un disolvente orgánico, un compuesto de base y agua como materiales de partida; eliminar después el disolvente orgánico y mezclar adicionalmente un tensioactivo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso en base al peso de la poliolefina modificada.

60

El procedimiento de producción de la presente invención que tiene las características anteriores puede producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada que tiene una adhesión y una resistencia al agua excelentes preparando una dispersión acuosa de poliolefina modificada que no contiene un tensioactivo y mezclando después la cantidad necesaria de tensioactivo con la dispersión acuosa de poliolefina modificada.

65

La poliolefina modificada utilizada en la presente invención es, por ejemplo, una poliolefina modificada con ácido

y/o una poliolefina clorada modificada con ácido.

Algunos ejemplos preferidos de poliolefinas modificadas con ácido incluyen las obtenidas haciendo reaccionar un polipropileno y/o un copolímero de propileno- α -olefina con ácido carboxílico α,β -insaturado y/o anhídridos ácidos del mismo.

El copolímero de propileno- α -olefina se obtiene mediante copolimerización de propileno, que se utiliza como componente principal, y una α -olefina. Los ejemplos preferidos de α -olefinas incluyen de manera no limitativa α -olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos de α -olefinas incluyen etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-octeno y similares, que pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más. Entre estas α -olefinas, se prefieren el etileno y el 1-buteno. Aunque la relación del componente propileno y el componente α -olefina en el copolímero de propileno- α -olefina no está particularmente limitada, se prefiere que el componente propileno sea del 60 al 97% en moles y el componente α -olefina sea del 40 al 3% en moles, en términos de control de la cristalinidad y de punto de fusión como agente de recubrimiento, y se prefiere más que el componente propileno sea del 70 al 95% en moles y el componente α -olefina sea del 30 al 5% en moles.

Algunos ejemplos preferidos del polipropileno y el copolímero de propileno- α -olefina incluyen aquellos sintetizados utilizando un catalizador de metaloceno, debido a que tienen una cristalinidad uniforme y una solubilidad en disolventes excelente. Además, se prefiere que el polipropileno y el copolímero de propileno- α -olefina sean ambos polímeros isotácticos. Los polímeros isotácticos tienen un grado de cristalinidad relativamente elevado. En el caso de poliolefinas cloradas modificadas con ácido en forma de polímeros isotácticos, su cristalinidad puede controlarse mediante una reacción de cloración. Por ejemplo, cuando el polipropileno y el copolímero de propileno- α -olefina se hacen solubles en diversos disolventes orgánicos, su cristalinidad puede reducirse mediante el aumento del contenido de cloro. Cuando la película de recubrimiento del polipropileno y el copolímero de propileno- α -olefina se hace cohesiva, la cristalinidad elevada puede conservarse estableciendo el contenido de cloro a un nivel reducido, aunque la solubilidad en disolventes orgánicos disminuye. Por ello, es necesario reducir la cristalinidad por lo menos a un nivel que permita la disolución en disolventes orgánicos.

El punto de fusión del polipropileno y el copolímero de propileno- α -olefina no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 50 a 130°C, y de forma más preferida de 60 a 90°C, en términos de su utilización como agente de recubrimiento.

Los ejemplos de ácido carboxílico α,β -insaturado y anhídridos ácidos del mismo que se van a hacer reaccionar con un polipropileno y un copolímero de propileno- α -olefina incluyen, pero sin limitación, ácido maleico, ácido itacónico y anhídridos ácidos de los mismos. Entre los mismos, se prefiere el anhídrido de ácido maleico. La cantidad que se va a añadir a un polipropileno y un polímero de propileno- α -olefina es tal que el índice de acidez se encuentre preferentemente en el intervalo de 5 a 50 mg de KOH/g, y de forma más preferida de 10 a 30 mg de KOH/g.

Cuando el índice de acidez es inferior a 5 mg de KOH/g, puede ser difícil dispersar en agua la poliolefina modificada con ácido sin utilizar un tensioactivo. Cuando el índice de acidez es superior a 50 mg de KOH/g, la proporción del componente polar es excesivamente elevada, lo que puede reducir la resistencia al agua de la película de recubrimiento seca. El índice de acidez puede medirse según la norma JIS K5902.

Puede utilizarse un procedimiento conocido, tal como un procedimiento en solución o un procedimiento en masa fundida, para hacer reaccionar un polipropileno y un copolímero de propileno- α -olefina con por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico α,β -insaturado y anhídridos ácidos del mismo.

En el procedimiento en solución, por ejemplo, se disuelven un polipropileno y un copolímero de propileno- α -olefina en un disolvente orgánico a de 80 a 180°C, después se añaden a los mismos un generador de radicales y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico α,β -insaturado y anhídridos ácidos del mismo y la mezcla se hace reaccionar durante un periodo de tiempo predeterminado. Algunos ejemplos preferidos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno.

En el procedimiento en masa fundida, por ejemplo, se funden un polipropileno y un copolímero de propileno- α -olefina a de 180 a 300°C, después se añaden a los mismos un generador de radicales y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico α,β -insaturado y anhídridos ácidos del mismo y la mezcla se hace reaccionar durante un periodo de tiempo predeterminado.

Los ejemplos de generadores de radicales incluyen peróxido de benzoílo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, hidroperóxido de t-hexilo y similares, que pueden seleccionarse en función de la temperatura de reacción y la temperatura de descomposición.

El peso molecular promedio en peso de la poliolefina modificada con ácido es preferentemente de 10.000 a

150.000, y de forma más preferida de 30.000 a 120.000. Cuando el peso molecular promedio en peso es inferior a 10.000, la cohesión de la película de recubrimiento seca se debilita, lo que puede reducir la adhesión al sustrato de poliolefina. Cuando el peso molecular promedio en peso es superior a 150.000, la solubilidad de la poliolefina modificada con ácido en el disolvente orgánico disminuye cuando la poliolefina modificada con ácido se hace hidrosoluble, lo que puede imposibilitar dispersar la poliolefina modificada con ácido en agua. El peso molecular promedio en peso puede medirse mediante GPC (cromatografía de permeación en gel). En la presente invención, el peso molecular promedio en peso se midió en términos de poliestireno estándar utilizando el módulo de separaciones e2695 y el detector de haz de fotodiodos (PDA) 2998 PDA (ambos producidos por Waters Corporation). Las condiciones de medición son las siguientes: aparato (columna: Columna empaquetada Shodex para HPLC KF-806M + KF-803, disolvente de fase móvil: THF (100%); temperatura de la columna: 40 °C; caudal: 1,23 ml/min, concentración de la muestra: 0,3% en peso), detector (volumen de inyección: 100 µl, temperatura: 25°C).

Los ejemplos de poliolefinas cloradas modificadas con ácido para su utilización en la presente invención incluyen las obtenidas mediante cloración de las poliolefinas modificadas con ácido mencionadas anteriormente.

Puede utilizarse un procedimiento conocido para clorar una poliolefina modificada con ácido. Por ejemplo, una poliolefina modificada con ácido se disuelve en un disolvente orgánico basado en cloro a de 100 a 120°C y se introduce gas cloro en la mezcla en presencia o en ausencia de un generador de radicales en una atmósfera de 90 a 110°C hasta que el contenido en cloro sea del 10 al 35% en peso. Los ejemplos de disolventes basados en cloro incluyen cloroformo, tetracloroetileno, tetracloroetano y similares. De entre los mismos, se prefiere el cloroformo.

El índice de acidez de la poliolefina clorada modificada con ácido se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 5 a 50 mg de KOH/g, y de forma más preferida de 10 a 30 mg de KOH/g. Cuando el índice de acidez es inferior a 5 mg de KOH/g, puede ser difícil dispersar la poliolefina clorada modificada con ácido en agua sin utilizar un tensioactivo. Cuando el índice de acidez es superior a 50 mg de KOH/g, la proporción del componente polar es excesivamente elevada, lo que puede reducir la resistencia al agua de la película de recubrimiento seca. El índice de acidez puede medirse según la norma JIS K5902.

El contenido en cloro de la poliolefina clorada modificada con ácido es preferentemente del 10 al 35% en peso, y de forma más preferida del 14 al 25% en peso. Cuando el contenido en cloro es inferior al 10% en peso, la cristalinidad de la poliolefina clorada modificada con ácido puede ser elevada. Como consecuencia, la solubilidad de la poliolefina clorada modificada con ácido en el disolvente orgánico disminuye cuando la poliolefina clorada modificada con ácido se hace hidrosoluble, lo que puede imposibilitar dispersar en agua la poliolefina clorada modificada con ácido. Cuando el contenido de cloro es superior al 35% en peso, la cristalinidad de la poliolefina clorada modificada con ácido es extremadamente baja, y la cohesión de la película de recubrimiento seca se debilita, lo que puede reducir la adhesión al sustrato de poliolefina. El contenido de cloro puede medirse según la norma JIS K7229.

El peso molecular promedio en peso de la poliolefina clorada modificada con ácido es preferentemente de 10.000 a 150.000, y de forma más preferida de 30.000 a 120.000. Cuando el peso molecular promedio en peso es inferior a 10.000, la cohesión de la película de recubrimiento seca se debilita, lo que puede reducir la adhesión al sustrato de poliolefina. Cuando el peso molecular promedio en peso es superior a 150.000, la solubilidad de la poliolefina clorada modificada con ácido en el disolvente orgánico disminuye cuando la poliolefina clorada modificada con ácido se hace hidrosoluble, lo que puede imposibilitar dispersar en agua la poliolefina clorada modificada con ácido. El peso molecular promedio en peso puede medirse mediante GPC (cromatografía de permeación en gel). En la presente invención, el peso molecular promedio en peso se midió en términos de poliestireno estándar utilizando el módulo de separaciones e2695 y el detector 2998 PDA (ambos producidos por Waters Corporation).

La composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada de la presente invención puede producirse del modo siguiente. Una dispersión acuosa de poliolefina modificada se obtiene utilizando una poliolefina modificada, un disolvente orgánico, un compuesto de base y agua como materiales de partida, y el disolvente orgánico, a continuación, se elimina, produciendo de este modo una dispersión de poliolefina modificada acuosa que no contiene ningún tensioactivo. A continuación se mezcla adicionalmente un tensioactivo en una cantidad del 0,1 al 10% en peso en base al peso de la poliolefina modificada.

Esto se describe para cada una de las etapas.

Etapas

En la etapa 1, se prepara una dispersión de poliolefina modificada acuosa que no contiene ningún tensioactivo.

El disolvente orgánico utilizado es preferentemente un disolvente orgánico que tiene un enlace de éter en la molécula (un disolvente basado en éter). Específicamente, se prefiere la utilización de por lo menos uno o más

de entre tetrahidrofurano, etilenglicol-monometiléter, etilenglicol-monoetiléter, etilenglicol-monopropiléter, etilenglicol-monobutiléter, propilenglicol-monometiléter, propilenglicol-monoetiléter, propilenglicol-monopropiléter, propilenglicol-monobutiléter y similares; no obstante, el disolvente orgánico no está limitado a los mismos. Se prefieren más el tetrahidrofurano y/o el propilenglicol-mono-n-propiléter. Se prefiere incluso más utilizar dos o más de los disolventes orgánicos anteriores en combinación, debido que la solubilidad de la poliolefina modificada puede controlarse en base al cambio en la cantidad del componente polar en la poliolefina modificada. Además, si es necesario, puede utilizarse en combinación con uno de los disolventes basados en éter mencionados anteriormente un hidrocarburo aromático (por ejemplo, tolueno), un hidrocarburo alifático (por ejemplo, n-heptano), un hidrocarburo alicíclico (por ejemplo, metilciclohexano), un disolvente basado en cetona (por ejemplo, metiletiletona), un disolvente basado en éster (por ejemplo, acetato de etilo) o un disolvente basado en alcohol (por ejemplo, alcohol isopropílico).

El compuesto de base es preferentemente amoniaco o un compuesto de amina orgánico volátil que tenga un punto de ebullición de 30 a 250°C, preferentemente un compuesto de amina orgánico volátil que tenga un punto de ebullición de 50 a 200°C. Cuando el punto de ebullición del compuesto de amina orgánico volátil es inferior a 30°C, se volatiliza una cantidad más elevada de compuesto de amina orgánico cuando la poliolefina modificada se hace hidrosoluble, y la operación de hacer hidrosoluble la poliolefina modificada puede que no se lleve a cabo completamente. Cuando el punto de ebullición del compuesto de amina orgánico volátil es superior a 250°C, es difícil dispersar el compuesto de amina orgánico a partir del recubrimiento de resina mediante secado, lo que puede reducir la resistencia al agua del recubrimiento. Algunos ejemplos específicos de compuestos de amina orgánicos volátiles incluyen, pero sin limitación, aminas primarias, tales como etilamina, propilamina, isopropilamina y 3-metoxi-propilamina; aminas secundarias, tales como dietilamina, dipropilamina y dibutilamina; aminas terciarias, tales como trimetilamina y trietilamina; aminas alicíclicas, tales como morfolina, *N*-metilmorfolina y *N*-etilmorfolina; y aminas que contienen grupos hidroxilo, tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, *N*-metil-*N,N*-dietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Estos se utilizan individualmente en combinaciones de dos o más.

En la presente invención, en primer lugar, una poliolefina modificada se disuelve en un disolvente orgánico. La cantidad de disolvente orgánico como contenido sólido es preferentemente del 20 al 70% en peso, de forma más preferida del 25 al 65% en peso y de forma incluso más preferida del 30 al 60% en peso. Cuando el contenido sólido es inferior al 20% en peso, la solución es demasiado diluida como para ser adecuada para una producción eficaz. Cuando el contenido sólido es superior al 70% en peso, la poliolefina modificada no se disuelve en el disolvente orgánico, o se requieren altas temperaturas para disolver la poliolefina modificada, lo que puede tener un efecto negativo sobre la calidad. Además, la temperatura de disolución es preferentemente de 50 a 100°C, de forma más preferida de 55 a 95°C y de forma incluso más preferida de 60 a 90°C.

Puede mezclarse un compuesto de base o bien antes o bien después de disolver la poliolefina modificada. La cantidad de compuesto básico es preferentemente de 1 a 5 equivalentes químicos, de forma más preferida de 1 a 4 equivalentes químicos y de forma incluso más preferida de 1 a 3 equivalentes químicos, en base a los grupos carboxilo de la poliolefina modificada. Cuando la cantidad es inferior a 1 equivalente, es posible que los grupos carboxilo de la poliolefina modificada no se neutralicen de forma suficiente. Cuando la cantidad es superior a 5 equivalentes, la basicidad es extremadamente elevada, lo que puede alterar el equilibrio ácido-base de la dispersión, lo que tiene como consecuencia una viscosidad extremadamente elevada.

Después de la neutralización con un compuesto básico, se añade agua. La cantidad de agua es preferentemente de 1 a 10 veces en peso, de forma más preferida de 2 a 8 veces en peso y de forma incluso más preferida de 3 a 6 veces en peso, en base al peso de la poliolefina modificada. La temperatura del agua que se va a añadir no está particularmente limitada; sin embargo, se prefiere aproximadamente la misma que la temperatura de la disolución del disolvente orgánico en términos de operación. Además, la adición gradual de agua puede inducir una inversión de fase desde una dispersión de tipo W/O (tipo de agua en aceite) a una dispersión de tipo O/W (tipo de aceite en agua).

Después de la inversión de fase, el disolvente orgánico se elimina conjuntamente con parte del agua a presión reducida. El grado de presión reducida puede determinarse de forma adecuada con respecto a la temperatura. Por ejemplo, la temperatura es preferentemente de 50 a 120°C, de forma más preferida de 60 a 110°C y de forma incluso más preferida de 70 a 100°C; mientras que la presión es preferentemente una presión absoluta de 50 a 100 kPa, de forma más preferida de 60 a 95 kPa y de forma incluso más preferida de 80 a 90 kPa. La relación de composición en peso de la dispersión de poliolefina modificada acuosa después de eliminar el disolvente orgánico es preferentemente olefina modificada:compuesto de base:agua = 1:0,005 a 0,10:1 a 4. Aunque se prefiere eliminar completamente el disolvente orgánico en este momento, hacerlo es, de hecho, difícil en áreas industriales; de este modo, la cantidad de disolvente orgánico residual puede ser del 1% en peso o inferior, preferentemente del 0,1% en peso o inferior y de forma más preferida del 0,01 en peso o inferior, basándose en el peso de la poliolefina modificada.

Otros ejemplos del procedimiento incluyen, pero sin limitación, un procedimiento para producir una dispersión de poliolefina modificada acuosa, comprendiendo el procedimiento mezclar inicialmente un compuesto de base y

agua, así como una poliolefina modificada y un disolvente orgánico, dispersar la resina en el agua y después eliminar el disolvente; y un procedimiento que comprende mezclar una poliolefina modificada, un disolvente orgánico y agua para disolución, añadir después un compuesto de base y eliminar el disolvente.

5 Etapa 2

En la etapa 2, se mezcla un tensioactivo con la dispersión de poliolefina modificada acuosa, produciendo de este modo una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada.

10 Los ejemplos de tensioactivos incluyen de manera no limitativa tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. De entre los mismos, se prefieren los tensioactivos no iónicos. Además, los tensioactivos aniónicos que tienen un HLB de 9 o superior se prefieren de forma particular en términos de una estabilidad en almacenamiento a largo plazo excelente. El HLB (un acrónimo, en inglés, de equilibrio hidrófilo-lipófilo) es un indicador que muestra el equilibrio de hidrofiliidad e lipofiliidad de un tensioactivo. En este sistema, creado por Griffin, cuanto mayor sea el valor de HLB, más aumenta la hidrofiliidad. En la etapa 2, cuando se utiliza un tensioactivo no iónico que tiene un HLB inferior a 9, la lipofiliidad del tensioactivo es extremadamente alta, lo que tiene como consecuencia un efecto más reducido de mejora de la estabilidad en almacenamiento de la dispersión acuosa de poliolefina modificada. En algunos casos, la estabilidad en almacenamiento puede ser inferior que la de una composición de dispersión de poliolefina modificada con ácido que no contiene ningún tensioactivo. El HLB del tensioactivo no iónico es de forma más preferida de 12 o superior. El límite superior del HLB no está particularmente limitado, pero es generalmente de 20, preferentemente de 19 y de forma más preferida de 18.

25 Debido a su función reductora de la tensión interfacial, el tensioactivo muestra un efecto notable cuando la dispersión de resina de poliolefina modificada acuosa se aplica a un sustrato de resina de poliolefina que tiene una superficie polar reducida.

30 El tipo de tensioactivo no iónico no está particularmente limitado, siempre que el HLB sea de 9 o superior. Los ejemplos del mismo incluyen tensioactivos basados en polioxialquilen-alquiléter, tales como polioxietilen-lauriléter (el alquilen es preferentemente alquilen C_{2-4} lineal o ramificado y el alquilo es preferentemente alquilo C_{10-18} lineal o ramificado); tensioactivos basados en polioxialquilen-fenilo estirenado-éter, tales como polioxietilen-fenilo estirenado-éter; tensioactivos basados en polioxialquilen-alquil-feniléter, tales como polioxietilen-nonil-feniléter; tensioactivos basados en polioxialquilen-alquil-amina, tales como polioxietilen-estearil-amina; tensioactivos basados en polioxialquilen-amina, tales como polioxietilen-polioxipropilen-monoamina; tensioactivos basados en polioxialquilen-alquil-amida, tales como polioxietilen-oleil-amida; tensioactivos basados en éster de ácido graso de polioxialquilen, tales como monoaurato de polioxietileno; tensioactivos basados en polímero de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno y tensioactivos basados en polímeros aleatorios de óxido de etileno y óxido de propileno, tales como polioxietilen-polioxipropilenglicol y polioxietilen-polioxipropilen-trideciléter; tensioactivos basados en éster de ácido graso de polioxietilen-sorbitán, tales como monoestearato de polioxietilen-sorbitán y similares. Estos tensioactivos se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más.

45 La cantidad de tensioactivo es preferentemente del 0,1 al 10% en peso, de forma más preferida del 0,5 al 9% en peso y de forma incluso más preferida del 1 al 8% en peso, en base al peso de la olefina modificada. Esto puede asegurar la estabilidad en almacenamiento a largo plazo de la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada y la humectabilidad con respecto a sustratos de poliolefina poco polares y puede evitar una reducción de la resistencia al agua de la película de recubrimiento seca. Además, dado que no se utiliza tensioactivo en la etapa 1 de la presente invención, el tipo y la cantidad de tensioactivo utilizado en la etapa 2 subsiguiente no están limitados, y puede seleccionarse un tensioactivo adecuado para mejorar la humectabilidad con respecto a sustratos de poliolefina a partir de una amplia serie de tensioactivos. Así, las composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada pueden obtenerse eficazmente. Además, la formación de espuma debida a la presencia del tensioactivo en la etapa 1 puede suprimirse en la etapa de eliminación del disolvente orgánico; por lo tanto, el procedimiento de producción de la presente invención es industrialmente excelente.

55 El procedimiento de mezclado no está particularmente limitado. Por ejemplo, un tensioactivo puede mezclarse sin dilución en agua, etc., o puede mezclarse en forma de una solución acuosa diluida del 1 al 50% en peso. Para el mezclado inmediato con la dispersión de poliolefina modificada acuosa, se prefiere mezclar un tensioactivo en forma de una solución acuosa diluida del 1 al 50% en peso. Cuando un tensioactivo se mezcla en forma de una solución acuosa con la dispersión de poliolefina modificada acuosa, el tensioactivo se adsorbe inmediatamente en las partículas.

60 El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada es preferentemente de 500 nm o inferior y de forma más preferida de 200 nm o inferior. No se prefiere un diámetro de partícula medio basado en volumen superior a 500 nm, debido a que la película de recubrimiento después del recubrimiento puede dañarse y diversas propiedades físicas pueden verse negativamente afectadas. El diámetro de partícula medio basado en volumen se midió mediante Zetasizer Nano ZS (producido por Malvern Instruments, Ltd.).

Después de mezclar el tensioactivo, por ejemplo, puede añadirse o retirarse agua para ajustar la concentración.

Ejemplos

5 La presente invención se describe en detalle a continuación haciendo referencia los ejemplos y los ejemplos comparativos. No obstante, la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

Ejemplo de producción 1 (Poliolefina modificada con ácido)

10 Un copolímero de propileno-etileno (750 g; propileno:etileno = 93:7 (relación molar), punto de fusión: 75°C, viscosidad de la masa fundida a 180°C: 1.500 mPa·s; producido utilizando un catalizador de metaloceno), 90 g de anhídrido de ácido maleico, 15 g de peróxido de dicumilo y 1.100 g de tolueno se dispusieron en un reactor autoclave de acero inoxidable de 3 l y el reactor se selló. Después de reemplazar el aire presente en el autoclave por nitrógeno, el reactor se calentó y la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura interior del reactor de 140°C durante 5 horas. La solución de reacción se enfrió a 110°C y se dispuso en un recipiente de acero inoxidable de 10 l que contenía 3.500 g de metiletilcetona (en adelante denominada también en la presente memoria "MEK"). Después de precipitar la resina de la solución de reacción, se realizó la separación sólido-líquido. Posteriormente, la resina, después de la separación sólido-líquido, se dispuso en 1.000 g de MEK y el lavado se repitió 3 veces para realizar una nueva separación sólido-líquido, seguida por el secado de la resina. El índice de acidez del copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue de 26 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 34.000.

Ejemplo de producción 2 (Poliolefina modificada con ácido)

25 Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 1, excepto que la cantidad de anhídrido de ácido maleico se cambió a 23 g. El índice de acidez del copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue de 11 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 40.000.

Ejemplo de producción 3 (Poliolefina modificada con ácido)

30 Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 1, excepto en que la resina de poliolefina se cambió por un copolímero de propileno-1-buteno sintetizado utilizando un catalizador de metaloceno (propileno:1-buteno = 78:22 (relación molar), punto de fusión: 85°C, MFR (índice de fluidez en masa) a 230°C: 7 g/10 min). El índice de acidez del copolímero de propileno-1-buteno modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue de 18 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 68.000.

Ejemplo de producción 4 (Poliolefina modificada con ácido)

40 Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 1, excepto en que el copolímero de propileno-etileno se cambió por polipropileno isotáctico (viscosidad de masa fundida a 180°C: 1.500 mPa·s).

Ejemplo de producción 5 (Poliolefina modificada con ácido)

45 Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 3, excepto en que se cambió peróxido de dicumilo por peroxibenzoato de *t*-butilo y las condiciones de reacción se cambiaron a 120°C durante 5 horas. El índice de acidez del copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue de 23 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 117.000.

Ejemplo de producción 6 (Poliolefina clorada modificada con ácido)

50 El polipropileno modificado con anhídrido de ácido maleico (500 g) obtenido en el Ejemplo de producción 4 y 8.500 g de cloroformo se dispusieron en un reactor de 5 l revestido con vidrio y el reactor se selló. Mientras se agitaba la solución en el reactor para formar la dispersión, el reactor se calentó, y el polipropileno se disolvió en el cloroformo a una temperatura interna del reactor de 120°C durante 1 hora. Después de enfriar la temperatura del reactor a 110°C, se añadieron 2,5 g de peroxi-2-etilhexanoato de *t*-butilo. A continuación, se introdujo inmediatamente cloro a una velocidad de 120 g/hora, y la temperatura en el reactor se mantuvo a de 100 a 120°C. El límite máximo de la presión en el reactor se estableció de forma que fuera de 0,4 MPa. Cuando la presión alcanzó el límite máximo, el gas presente en el sistema se descargó a una trampa de agua y una trampa de una solución acuosa de hidróxido de sodio fuera del sistema. La introducción de cloro se detuvo cuando se hubieron introducido 348 g de cloro después de que pasaran 2 horas y 50 minutos desde el comienzo de la introducción de cloro. Después, la solución se agitó continuamente durante 10 minutos, la temperatura del reactor se enfrió a 60°C, y se eliminaron 7.000 g de cloroformo en condiciones en las que la temperatura en el reactor era de 35 a 60°C y el grado de presión reducida era de 0,05 a 0,08 MPa. A la solución de reacción obtenida se le añadieron 18 g de *p-t*-butilfenil-glicidil-éter como estabilizante, operación seguida de secado, obteniendo de esta forma polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico. El contenido en cloro

del polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue del 23% en peso, el índice de acidez del mismo fue de 16 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 42.000.

Ejemplo de producción 7 (Poliolefina clorada modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 6, excepto en que el polipropileno modificado con anhídrido de ácido maleico se cambió por la resina obtenida en el ejemplo de producción 2, y la cantidad de cloro introducido se cambió a 237 g. El contenido en cloro del polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue del 17% en peso, el índice de acidez del mismo fue de 10 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 38.000.

Ejemplo de producción 8 (Poliolefina clorada modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 6, excepto en que el polipropileno modificado con anhídrido de ácido maleico se cambió por la resina obtenida en el ejemplo de producción 1, y la cantidad de cloro introducido se cambió a 186 g. El contenido en cloro del copolímero de propileno-etileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue del 14% en peso, el índice de acidez del mismo fue de 19 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 75.000.

Ejemplo de producción 9 (Poliolefina clorada modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 6, excepto que la cantidad de cloro se cambió a 389 g. El contenido en cloro del copolímero de propileno-etileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico obtenido fue del 25% en peso, el índice de acidez del mismo fue de 22 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso del mismo fue de 118.000.

Ejemplo de producción 10 (Dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

El copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico (350 g) obtenido en el Ejemplo de producción 1, 585 g de tetrahidrofurano y 65 g de propilenglicol-monopropil-éter se dispusieron en un matraz de 3 l equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a 65°C para lograr su disolución. Después se añadieron a la misma 22 g de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol. Mientras se mantenía la temperatura a 65°C, se añadió gota a gota gradualmente agua de intercambio iónico a 60°C. Después de haber añadido gota a gota 1.000 g de agua de intercambio iónico en un periodo de 1 hora, el tetrahidrofurano y el propilenglicol-monopropil-éter se eliminaron durante 1,5 horas a una presión absoluta de 93 kPa. El volumen residual total de tetrahidrofurano y propilenglicol-monopropil-éter fue del 1% en peso o inferior en base al copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico. A continuación, se añadió agua de intercambio iónico de forma que el contenido sólido fuera del 30% en peso, obteniendo de este modo una dispersión acuosa de poliolefina modificada de aspecto lechoso. La composición de la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida era copolímero de propileno-etileno modificado con ácido maleico:2-amino-2-metil-1-propanol:agua = 30:1:69 (relación en peso) y el diámetro de partícula medio basado en volumen era de 50 nm.

Ejemplo de producción 11 (Dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

El copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico (350 g) obtenido en el Ejemplo de producción 2, 520 g de tetrahidrofurano, 130 g de propilenglicol-monopropil-éter y 1.000 g de agua de intercambio iónico se dispusieron en un matraz de 3 l equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a 65°C para lograr su disolución. Después se añadieron a la misma 16 g de solución acuosa al 50% en peso de 2-dimetilamino-etanol y la temperatura se mantuvo a 65°C durante 1 hora. A continuación, el tetrahidrofurano y el propilenglicol-monopropil-éter se eliminaron durante 1,5 horas a una presión absoluta de 93 kPa. El volumen residual total de tetrahidrofurano y propilenglicol-monopropil-éter fue del 1% en peso o inferior en base al copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico. A continuación, se añadió agua de intercambio iónico de forma que el contenido sólido fuera del 30% en peso, obteniendo de este modo una dispersión acuosa de poliolefina modificada de aspecto lechoso. La composición de la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida era copolímero de propileno-etileno modificado con ácido maleico:2-dimetilamino-etanol:agua = 30:1:69 (relación en peso) y el diámetro de partícula medio basado en volumen fue de 140 nm.

Ejemplo de producción 12 (Dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 10, excepto en que el copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico se cambió por el copolímero de propileno-1-buteno obtenido en el Ejemplo de producción 3, y la cantidad de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol se cambió a 15 g. El diámetro de partícula medio basado en volumen del copolímero en la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida fue de 90 nm.

Ejemplo de producción 13 (Dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Eemplo de producción 10, excepto en que el copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico se cambió por el copolímero de propileno-1-buteno obtenido en el Ejemplo de producción 5, y la cantidad de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol se cambió a 19 g. El diámetro de partícula medio basado en volumen del copolímero en la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida fue de 160 nm.

Ejemplo de producción 14 (Dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

El polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico (350 g) obtenido en el Ejemplo de producción 6, 520 g de tetrahidrofurano y 130 g de propilenglicol-monopropil-éter se dispusieron en un matraz de 3 l equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a 65°C para lograr su disolución. Después se añadieron a la misma 13 g de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol. Mientras se mantenía la temperatura a 65°C, se añadió gota a gota gradualmente agua de intercambio iónico a 60°C. Después de haber añadido gota a gota 1.000 g de agua de intercambio iónico en un periodo de 1 hora, el tetrahidrofurano y el propilenglicol-monopropil-éter se eliminaron durante 1,5 horas a una presión absoluta de 93 kPa. El volumen residual total de tetrahidrofurano y propilenglicol-monopropil-éter fue del 1% en peso o inferior en base al propileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico. Subsiguientemente, se añadió agua de intercambio iónico de forma que el contenido sólido fuera del 30% en peso, obteniendo de este modo una dispersión acuosa de poliolefina modificada de aspecto lechoso. La composición de la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida era polipropileno clorado modificado con ácido maleico:2-amino-2-metil-1-propanol:agua = 30:1:69 (relación en peso) y el diámetro de partícula medio basado en volumen fue de 70 nm.

Ejemplo de producción 15 (Dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

El polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico (350 g) obtenido en el Ejemplo de producción 7, 520 g de tetrahidrofurano, 130 g de propilenglicol-monopropil-éter y 1.000 g de agua de intercambio iónico se dispusieron en un matraz de 3 l equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a 65°C para lograr su disolución. Después se añadieron a la misma 17 g de solución acuosa al 50% en peso de 2-dimetilamino-etanol y la temperatura se mantuvo a 65°C durante 1 hora. A continuación, el tetrahidrofurano y el propilenglicol-monopropil-éter se eliminaron durante 1,5 horas a una presión absoluta de 93 kPa. El volumen residual total de tetrahidrofurano y propilenglicol-monopropil-éter fue del 1% en peso o inferior en base al propileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico. A continuación, se añadió agua de intercambio iónico de forma que el contenido sólido fuera del 30% en peso, obteniendo de este modo una dispersión acuosa de poliolefina modificada de aspecto lechoso. La composición de la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida era polipropileno clorado modificado con ácido maleico:2-dimetilamino-etanol:agua = 30:1:69 (relación en peso) y el diámetro de partícula medio basado en volumen fue de 180 nm.

Ejemplo de producción 16 (Dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 14, excepto en que el polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico se cambió por la resina obtenida en el Ejemplo de producción 8 y la cantidad de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol se cambió a 15 g. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida fue de 90 nm.

Ejemplo de producción 17 (Dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo de producción 14, excepto en que el polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico se cambió por la resina obtenida en el Ejemplo de producción 9 y la cantidad de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol se cambió a 21 g. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida fue de 130 nm.

Ejemplo 1 (Composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

A una dispersión acuosa de copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico en un matraz de 3 l equipado con un agitador obtenida en el Ejemplo de producción 5, se le añadieron 11,7 g de una solución acuosa al 30% en peso de polioxietileno-lauriléter (HLB: 15,4) (1% en base a la resina de copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico) y la mezcla se mezcló, obteniendo de esta forma una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa obtenida fue de 50 nm.

Ejemplos 2 a 12 (Composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

5 En el Ejemplo 1, cada una de las dispersiones acuosas de copolímero de propileno- α -olefina modificado con anhídrido de ácido maleico de los Ejemplos de producción 5 a 8 se utilizó para preparar composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada de las formulaciones mostradas en la Tabla 1, en las que se cambiaron el tipo y la cantidad de tensioactivo.

Ejemplos comparativos 1 a 3 (Composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

10 En el Ejemplo 1, la dispersión acuosa de copolímero de propileno- α -olefina modificado con anhídrido de ácido maleico del Ejemplo de producción 5 se utilizó para preparar composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada de las formulaciones mostradas en la Tabla 1, en las que se cambiaron el tipo y la cantidad de tensioactivo.

Ejemplo comparativo 4 (Composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

15 El copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico (350 g) obtenido en el Ejemplo de producción 1, 520 g de tetrahidrofurano, 130 g de propilenglicol-monopropiléter y 10,5 g de polioxietilénlauriléter (HLB: 15,4) se dispusieron en un matraz de 3 l equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a 65°C para su disolución. Después se añadieron a la misma 13 g de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol. Mientras se mantenía la temperatura a 65°C, se añadió gota a gota gradualmente agua de intercambio iónico a 60°C. Después de añadir 1.000 g de agua de intercambio iónico gota a gota en un periodo de 1 hora, el tetrahidrofurano y el propilenglicol-monopropiléter se eliminaron a una presión absoluta de 93 kPa; no obstante, debido a la formación vigorosa de espuma, la eliminación se llevó a cabo mientras se suprimía la formación de espuma y se controlaba la presión (93 kPa a presión ordinaria). En consecuencia, el tiempo requerido fue de 7,5 horas, que era 5 veces más prolongado que los tiempos requeridos en los Ejemplos de producción 10 a 13. El volumen residual total de tetrahidrofurano y de propilenglicol-monopropiléter fue del 1% en peso o inferior en base al copolímero de propileno-etileno modificado con anhídrido de ácido maleico. Subsiguientemente, se añadió agua de intercambio iónico de forma que el contenido sólido fuera del 30% en peso, obteniendo de este modo una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada de aspecto lechoso obtenida fue de 60 nm.

Ejemplo comparativo 5 (Composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido)

35 Se realizó la misma operación que en el Ejemplo comparativo 4, excepto que se modificó la cantidad de polioxietilénlauriléter (HLB: 15,4). El tiempo requerido para eliminar el disolvente fue de 6 horas. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida fue de 60 nm.

Ejemplo 13 (Composición de dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

45 A la dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con anhídrido de ácido maleico en un matraz de 3 l equipado con un agitador obtenida en el Ejemplo de producción 14 se le añadieron 11,7 g de una solución acuosa al 30% en peso de polioxietilén-lauriléter (HLB: 16,1) (1% en base a la resina de poliolefina clorada modificada con anhídrido de ácido maleico) y la mezcla se mezcló, obteniendo de esta forma una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa obtenida fue de 70 nm.

Ejemplos 14 a 24 (Composiciones de dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

50 En el Ejemplo 13, se utilizó cada una de las dispersiones acuosas de poliolefina clorada modificada con anhídrido de ácido maleico de los Ejemplos de producción 14 a 17 para preparar composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada de las formulaciones mostradas en la Tabla 2, en las que se cambiaron el tipo y la cantidad de tensioactivo.

Ejemplos comparativos 1 a 3 (Composiciones de dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

60 En el Ejemplo 13, la dispersión acuosa de poliolefina modificada con anhídrido de ácido maleico del Ejemplo de producción 14 se utilizó para preparar composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada de las formulaciones mostradas en la Tabla 2, en las que se cambiaron el tipo y la cantidad de tensioactivo.

Ejemplo comparativo 9 (Composición de dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

65 El copolímero de polipropileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico (350 g) obtenido en el Ejemplo

de producción 5, 520 g de tetrahidrofurano, 130 g de propilenglicol-monopropiléter y 15,75 g de polioxietilenaureiléter (HLB: 16,1) se dispusieron en un matraz de 3 l equipado con un agitador, y la mezcla se calentó a 65°C para lograr su disolución. Después se añadieron a la misma 13 g de solución acuosa al 50% en peso de 2-amino-2-metil-1-propanol. Mientras se mantenía la temperatura a 65°C, se añadió gota a gota gradualmente agua de intercambio iónico a 60°C. Después de añadir 1.000 g de agua de intercambio iónico gota a gota en un periodo de 1 hora, el tetrahidrofurano y el propilenglicol-monopropiléter se eliminaron a una presión absoluta de 93 kPa; no obstante, debido a la formación vigorosa de espuma, la eliminación se llevó a cabo mientras se suprimía la formación de espuma y se controlaba la presión. En consecuencia, el tiempo requerido fue de 7,5 horas, que era 5 veces más prolongado que los tiempos requeridos en los Ejemplos de producción 14 a 17. El volumen residual total de tetrahidrofurano y de propilenglicol-monopropiléter fue del 1% en peso o inferior en base al propileno clorado modificado con anhídrido de ácido maleico. Subsiguientemente, se añadió agua de intercambio iónico de forma que el contenido sólido fuera del 30% en peso, obteniendo de este modo una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa de aspecto lechoso obtenida fue de 60 nm.

Ejemplo comparativo 10 (Composición de dispersión acuosa de poliolefina clorada modificada con ácido)

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo comparativo 9, excepto que se modificó la cantidad de polioxietilenaureiléter (HLB: 16,1). El tiempo requerido para eliminar el disolvente fue de 6 horas. El diámetro de partícula medio basado en volumen de la resina en la composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa obtenida fue de 60 nm.

Procedimiento de ensayo

Ensayo de adhesión de la película de recubrimiento

Los sustratos utilizados fueron una placa moldeada de SP-280 (polipropileno isotáctico mezclado con un componente de caucho de etileno-propileno-dieno; producido por Prime Polymer Co., Ltd.) y una placa moldeada de Profax SB823 (polipropileno isotáctico; producido por Himont Basell). Cada una de las composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada se utilizó para recubrir un sustrato utilizando un recubridor de barra de forma que la cantidad de recubrimiento después del secado fuera de aproximadamente 5 µm, operación seguida de secado a 80°C durante 3 minutos. Subsiguientemente, se recubrió el mismo con un material de recubrimiento de uretano Retan (marca registrada) PG80 (producido por Kansai Paint Co., Ltd.) utilizando una pistola pulverizadora de aire de forma que la cantidad de recubrimiento después del secado fuera de aproximadamente 25 µm, operación seguida de secado a 80°C durante 30 minutos. Después de almacenar la placa recubierta a 25°C durante un día, se realizaron cortes en la superficie recubierta utilizando una cuchilla de corte para formar 100 patrones de rejilla a intervalos de 1 mm. Se adhirió firmemente una cinta adhesiva LP-18 (producida por Nichiban Co., Ltd.) a la misma y se desprendió 10 veces a un ángulo de 180°. Cuando no hubo ningún cambio después del décimo desprendimiento, la puntuación fue de 10 puntos, y cuando la superficie se despegó después del primer desprendimiento, la puntuación fue de 0 puntos. La adhesión es preferentemente de 5 o superior, y de forma más preferida de 7 o superior.

Ensayo de resistencia al agua de la película de recubrimiento

Después, placas recubiertas obtenidas del mismo modo que en el ensayo de adhesión se sumergieron en agua caliente a 40°C durante diez días, se retiró mediante frote el agua de la superficie recubierta y se realizó el ensayo de desprendimiento del mismo modo que en el ensayo de adhesión. La resistencia al agua es preferentemente de 5 o superior, y de forma más preferida de 7 o superior.

Ensayo de estabilidad en almacenamiento

Las dispersiones acuosas de poliolefina modificada con ácido selladas en frascos de vidrio se almacenaron a 50°C y -5°C, y se examinó hasta un año el periodo de tiempo hasta que se perdió la fluidez para inducir la solidificación. La estabilidad en almacenamiento a 50°C es preferentemente de 6 meses o superior, y de forma más preferida de un año. La estabilidad en almacenamiento a -5°C es preferentemente de 3 meses o superior, y de forma más preferida de 6 meses o superior.

Humectabilidad

En el ensayo de adhesión anterior de las películas de recubrimiento, la humectabilidad se evaluó visualmente cuando se aplicó al sustrato cada una de las composiciones de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido. Una humectabilidad excelente se evaluó como "A," y una mala humectabilidad se evaluó como "B."

Tabla 1

Composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada con ácido	Ej. comp. 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 2	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. comp. 3	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 10	Ej. prod. 11	Ej. prod. 12	Ej. prod. 13	Ej. prod. 1	Ej. prod. 1
Etapa 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	1
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 15,4) basada en propilen- α -olefina modificada con ácido (% en peso)																
Etapa 2	-	1	3	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 15,4) basada en propilen- α -olefina modificada con ácido (% en peso)																
Etapa de mezclado de tensio-activo	-	-	-	-	-	1	3	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 9,5) basada en propilen- α -olefina modificada con ácido (% en peso)																
Etapa de mezclado de tensio-activo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	8	-	-	-	-	-
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 7,5) basada en propilen- α -olefina modificada con ácido (% en peso)																

Tabla 2

Composición de dispersión acuosa de resina de poliolefina clorada modificada con ácido		Ej. comp. 6	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. comp. 7	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. comp. 8	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
Etapa 1	Dispersión acuosa de resina de poliolefina clorada modificada con ácido	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 14	Ej. prod. 15	Ej. prod. 16	Ej. prod. 17	Ej. prod. 6	Ej. prod. 6
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 16,1) basada en poliolefina clorada modificada con ácido (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,5	1
Etapa 2	Dispersión acuosa de resina de poliolefina clorada modificada con ácido	-	1	3	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 16,1) basada en poliolefina clorada modificada con ácido (% en peso)	-	1	3	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etapa de mezclado de tensio-activo	Dispersión acuosa de resina de poliolefina clorada modificada con ácido	-	-	-	-	-	1	3	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 9,5) basada en poliolefina clorada modificada con ácido (% en peso)	-	-	-	-	-	1	3	8	12	-	-	-	-	-	-	-	-
Etapa de mezclado de tensio-activo	Dispersión acuosa de resina de poliolefina clorada modificada con ácido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	8	-	-	-	-	-
	Cantidad de polioxietilén-lauriléter (HLB: 7,5) basada en poliolefina clorada modificada con ácido (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	8	-	-	-	-	-

Aplicabilidad industrial

Debido a las etapas específicas, el procedimiento para producir una composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada según la presente invención puede evitar la formación de espuma durante la eliminación del disolvente orgánico, y puede reducir significativamente el tiempo de procesamiento. Además, debido a que se mezcla un tensioactivo después de eliminar el disolvente orgánico, pueden seleccionarse el tipo y la cantidad de tensioactivo de forma adecuada en función de la aplicación de la composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada. La composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada obtenida tiene una adhesión y una resistencia al agua excelentes. La composición de dispersión acuosa de poliolefina modificada de la presente invención es útil como material para piezas de poliolefina para automóviles, etc., un material de recubrimiento para películas de poliolefina, etc., y una composición de resina acuosa para tintas, adhesivos, etc.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una composición de dispersión de poliolefina modificada acuosa que comprende las etapas (1) y (2):
- 5
- (1) etapa 1 de obtener una dispersión de poliolefina modificada acuosa que utiliza una poliolefina modificada, un disolvente orgánico, un compuesto de base y agua como materiales de partida; y
- (2) etapa 2 de mezclar un tensioactivo con la dispersión de poliolefina modificada acuosa en una cantidad de 0,1 a 10% en peso basada en el peso de la poliolefina modificada,
- 10
- en el que la poliolefina modificada presenta un índice de acidez de 5 a 50 mg de KOH/g,
- en el que la poliolefina modificada es una poliolefina modificada con ácido y/o una poliolefina clorada modificada con ácido, y
- 15
- en el que el disolvente orgánico se elimina entre la etapa 1 y la etapa 2.
2. Procedimiento de producción según la reivindicación 1, en el que la poliolefina clorada modificada con ácido presenta un contenido de cloro de 10 a 35% en peso.
- 20
3. Procedimiento de producción según la reivindicación 1 o 2, en el que la poliolefina modificada presenta un peso molecular medio en peso de 10.000 a 150.000.
4. Procedimiento de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la poliolefina modificada se obtiene mediante modificación con ácido de un copolímero de propileno- α -olefina, o mediante modificación con ácido de un copolímero de propileno- α -olefina seguida de cloración, y el copolímero de propileno- α -olefina presenta un contenido de componente propileno de 60 a 97% en moles.
- 25
5. Procedimiento de producción según la reivindicación 4, en el que el copolímero de propileno- α -olefina es un copolímero de propileno- α -olefina sintetizado utilizando un catalizador de metaloceno.
- 30
6. Procedimiento de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente orgánico incluye por lo menos un disolvente a base de éter.
- 35
7. Procedimiento de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico que presenta un HLB de 9 o superior.
8. Procedimiento de producción según la reivindicación 7, en el que el tensioactivo no iónico que presenta un HLB de 9 o superior es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en
- 40
- tensioactivos a base de éter alquílico de polioxialquileno,
tensioactivos a base de éter fenílico estirenado de polioxialquileno,
tensioactivos a base de éter alquilfenílico de polioxialquileno,
45 tensioactivos a base de polioxialquilen alquilamina,
tensioactivos a base de polioxialquilen amina,
tensioactivos a base de polioxialquilen alquilamida,
tensioactivos a base de éster de ácido graso de polioxialquileno,
tensioactivos a base de polímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno,
50 tensioactivos a base de polímero aleatorio de óxido de etileno-óxido de propileno, y
tensioactivos a base de éster de ácido graso de sorbitán polioxietilenado.