

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 384**

51 Int. Cl.:

**C09D 123/04** (2006.01)

**C09D 123/14** (2006.01)

**C09D 123/18** (2006.01)

**C09J 123/04** (2006.01)

**C09J 123/10** (2006.01)

**C09J 123/14** (2006.01)

**C09D 133/08** (2006.01)

**C09D 133/10** (2006.01)

**C09J 133/08** (2006.01)

**C09J 133/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2010 PCT/EP2010/052447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10108754**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010 E 10706212 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2411479**

54 Título: **Agentes de imprimación para superficies de poliolefina basadas en copolímeros de poliolefina-injerto-poli(met)acrilato**

30 Prioridad:  
**26.03.2009 DE 102009001885**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.06.2020**

73 Titular/es:  
**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**KOHLSTRUK, STEPHAN;  
BALK, SVEN;  
BECKER, HINNERK GORDON;  
MINDACH, LUTZ;  
ARNOLD, THOMAS;  
BAUMANN, CORNELIA y  
SEIPEL, ELKE**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 769 384 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

Agentes de imprimación para superficies de poliolefina basadas en copolímeros de poliolefina-injerto-poli(met)acrilato

Campo de la invención

- 5 Las poliolefinas, como polietileno, polipropileno, EPDM o poli- $\alpha$ -olefinas juegan un papel importante como material, por ejemplo en la industria del envasado, la industria del automóvil, o para la producción de piezas moldeadas, como la carcasa de un teléfono móvil. El único inconveniente de estos materiales fáciles de elaborar, económicos, son las propiedades superficiales. Las poliolefinas no se pueden barnizar o pegar directamente. A tal efecto se requiere una imprimación o un tratamiento diferente del material. La presente invención se refiere a un agente aglutinante de
- 10 imprimación novedoso exento de halógeno y ácido, convenientemente soluble, para poliolefinas, que contiene poliolefinas injertadas con (met)acrilatos, amorfas.

Estado de la técnica

- 15 La modificación superficial de materiales muy apolares, como poliolefinas, es centro de atención de la investigación universitaria e industrial desde hace mucho tiempo. Los polipropilenos o polietilenos no se pueden revestir directamente con agentes aglutinantes polares, como los que forman la base de la mayor parte de pegamentos o esmaltes. Además, la adherencia de polímeros como poliésteres, poliamidas, poliácridatos, polimetacrilatos o poliuretanos sobre poliolefinas es muy reducida generalmente. Por lo tanto, para la polarización de la superficie, las poliolefinas se someten a un tratamiento corona de alta energía, en la mayor parte de los casos antes del revestimiento. No obstante, tal tratamiento no es aplicable en piezas moldeadas con bordes y superficies de forma
- 20 irregular. En este caso existe solo la posibilidad de un flameado, que es difícil de realizar y conduce a malos resultados en objetos de forma especialmente irregular, frecuentemente en la zona de los bordes. Por lo tanto, se pueden obtener mejores resultados con una disolución de polímero convenientemente aplicable, que se emplea como agente de imprimación.

- 25 Tales agentes de imprimación se basan frecuentemente en parafinas o polímeros halogenados. A tal efecto véase, por ejemplo, el documento DE 100 11 384, en el que se describen polidiclorobutadienos. No obstante, la adherencia de tales sistemas no es suficientemente buena para poder prescindir completamente de un tratamiento previo, como un flameado.

- 30 En el documento WO 2006 124 232 se describe un sistema de revestimiento que se debe endurecer por UV tras la aplicación. Tal sistema de revestimiento ocasiona no solo un paso de trabajo adicional, sino que también muestra otros inconvenientes, como una estabilidad al almacenaje reducida.

En el documento WO 2008 031 677 se describen poliolefinas con resinas sobre resinas de cetona y/o aldehído como agentes aglutinantes. No obstante, frente a sistemas monocomponente, este sistema tiene el inconveniente de una separación de fases, que se produce eventualmente, y un espectro de aplicación limitado.

- 35 En el documento WO 2008 039 595 se describe un sistema de revestimiento acuoso que está compuesto de copolímeros en bloques de poliolefina-poliéter con una proporción elevada de grupos aniónicos. El especialista puede comprobar fácilmente que tal sistema se puede emplear solo con contenidos en producto sólido muy reducidos, y es complicada una buena formación de película a partir de una disolución acuosa con una proporción elevada de bloques de poliolefina poco solubles.

- 40 En el documento US 2004 0072 960 se describen agentes de imprimación que se obtienen mediante la esterificación de poliolefinas carboxiladas con alcoholes multifuncionales. En el caso de los alcoholes se trata de compuestos de bajo peso molecular con tres o más grupos OH. El especialista puede comprobar fácilmente que un grado de carboxilación elevado conduce a una adherencia reducida sobre poliolefinas, por su parte un grado de carboxilación demasiado reducido conduce a su vez a una funcionalización polar de la superficie demasiado reducida.

- 45 Un procedimiento para el injerto de poliolefinas, en la mayor parte de los casos amorfas, con acrilatos y/o metacrilatos es conocido desde hace tiempo y realizable de diversas maneras. A modo de ejemplo en el documento DE 101 50 898 se describe un procedimiento en forma de una polimerización en disolución a través de radicales libres. En Badel et al. (J.of Pol. Sc.; Part A: Pol. Chem.; 45, 22, páginas 5215, 2007) se encuentra una reacción a través de una extrusión reactiva. En el documento WO 2004 113 399 se puede encontrar una variante de este procedimiento con una iniciación alternativa. En Kaneko et al. (Macromol. Symp., 290, páginas 9-14, 2007) se encuentra una reacción de injerto controlada a través de una modificación de halógeno de una poliolefina y una
- 50

polimerización radicalaria de transferencia atómica subsiguiente. En ninguno de estos documentos se describe un revestimiento, o bien una imprimación de superficies de poliolefina.

5 En el documento US 6,310,134 se injertan poliolefinas amorfas con ácidos o anhídridos, como ácido acrílico o metacrílico. El inconveniente de estos polímeros es la mala solubilidad en medios orgánicos y acuosos. En este documento, el problema de la mala solubilidad se soluciona mediante contenidos en producto sólido muy reducidos, por debajo de 15 % en peso. Por consiguiente, para el revestimiento uniforme se requieren cantidades de disolvente muy grandes, o se obtiene una superficie muy irregular. En el documento US 5,523,358, los polipropilenos se injertan análogamente con ácidos. En este caso, el copolímero de injerto es sólido durante y tras la reacción, y se puede aplicar sobre el sustrato solo por vía heterogénea o a través de un revestimiento por extrusión. No obstante, 10 ambos procedimientos conducen a imprimaciones muy irregulares, o bien muy gruesas.

En el documento US 6,262,182, el problema de la mala solubilidad de poliolefinas modificadas con ácido, amorfas, se soluciona mediante el empleo de compuestos aromáticos de punto de ebullición elevado como disolventes. No obstante, en la aplicación, tales disolventes tienen grandes inconvenientes respecto a emisiones, toxicidad, y también temperaturas, o bien tiempos de secado.

15 En el documento GB 2225332 se da a conocer una composición de imprimación para el tratamiento de sustratos de poliolefina o goma, que contienen al menos un polímero seleccionado a partir de (A) un polímero de injerto de un ácido dicarboxílico insaturado y un copolímero de etileno-acetato de vinilo, (B) un polipropileno clorado, que se injertó con un ácido dicarboxílico insaturado, (C) un polipropileno clorado, (D) un polímero de injerto de un ácido dicarboxílico insaturado y un copolímero de etileno-acrilato de etilo y (E) un derivado clorado de un polímero de injerto (D). Las composiciones se pueden presentar en forma de líquidos, que presentan un disolvente 20 adicionalmente a los polímeros, o en forma de pellets o polvo. Los sustratos de poliolefina y goma que están provistos de estas imprimaciones se pueden dotar directamente de revestimientos convencionales y tintas.

En el documento EP 2138547 A1 se da a conocer una composición de resina que es apropiada como agente aglutinante para un material de revestimiento acuoso para resinas a base de poliolefina.

25 Las poliolefinas, en la mayor parte de los casos poli- $\alpha$ -olefinas amorfas, se pueden modificar también con reactivos de silano. Tales sistemas se describen, a modo de ejemplo, en el documento WO 2007 008 765, o bien el documento EP 1 900 773. El inconveniente de tales copolímeros es la alta proporción de olefina y la proporción apenas reducida de grupos funcionales polares. En el caso de estos grupos polares se trata además de grupos alcóxilisililo, que contribuyen muy poco a la mejora de la solubilidad. Por lo tanto, también estos polímeros son poco 30 solubles y, por lo tanto, se pueden aplicar difícilmente y de manera inexacta.

En el documento EP 1 900 773 se describen poli- $\alpha$ -olefinas injertadas con pocos grupos sililo. Aunque estos productos presentan una adherencia muy buena, también estos polímeros presentan una proporción de olefinas muy elevada y son solubles en disolventes orgánicos solo con dificultad, es decir, en concentraciones muy reducidas.

35 En los documentos EP 1 601 470 y EP 1 508 579 se describen igualmente poliolefinas funcionalizadas con grupos sililo como agente de imprimación. El inconveniente de tales sistemas es además que la adherencia con el revestimiento se ocasiona exclusivamente a través de los grupos sililo. No obstante, como es sabido, éstos presentan una estabilidad al almacenaje reducida, de modo que la proporción de grupos funcionales se debe mantener reducida.

40 En el documento DE 195 16 457 se describe la mezcla de tales poliolefinas modificadas con poliolefinas modificadas con ácido como pegamento. El especialista puede comprobar fácilmente que tal sistema dispone solo de muy malas propiedades de almacenamiento. Debido al número reducido de grupos funcionales, tal pegamento muestra también valores de adherencia, o bien adherencia inicial reducidos frente a un polímero polar.

45 En el documento WO 2007/001694 se describen composiciones de pegamento que contienen polímeros funcionalizados (por ejemplo polímeros de propileno injertados con silano o injertados con anhídrido de ácido maleico). Los polímeros básicos se producen con catalizadores de metaloceno, y no presentan las propiedades materiales necesarias.

50 En el documento WO 2007/002177 se describen composiciones de pegamento a base de copolímeros de poli(propileno) estadísticos con una proporción de propileno al menos al 50 % en peso y copolímeros de poliolefina funcionalizados y resinas adhesivas no funcionalizadas, presentando los copolímeros de poli(propileno) una entalpía de fusión de 0,5 a 70 J/g y una proporción de triadas de propileno isotácticas de al menos 75 %, y presentando los polímeros sindiotácticos funcionalizados empleados un contenido en unidades monoméricas funcionales de al

5 menos 0,1 %. Los copolímeros de poli(propileno) descritos se producen preferentemente mediante catálisis con metaloceno. Los copolímeros de poliolefina funcionalizados comprenden copolímeros de poli(propileno) funcionalizados, copolímeros de polipropileno sindiotácticos y los denominados polímeros de injerto de polipropileno isotácticos-atácticos. No se describen polímeros básicos con proporciones elevadas de 1-olefinas superiores, como por ejemplo proporción de 1-buteno. Debido a la proporción, parcialmente muy elevada, de unidades polipropileno isotácticas (con fuerte degradación de polímero radicalaria), se ajusta una mala relación injerto/funcionalización para la disociación de cadena. Como unidades monoméricas funcionales se citan en especial anhídrido de ácido maleico y metacrilatos de glicidilo, pero también diversos grupos funcionales, como por ejemplo vinilsilanos. Las poliolefinas se modifican exclusivamente con pequeñas cantidades de estos componentes funcionales, y no se injertan con mezclas de (met)acrilato.

Tarea

15 Era tarea de la presente invención posibilitar un nuevo procedimiento de revestimiento de superficies de poliolefina con formulaciones de esmalte y pegamento, que no presentaran adherencia directa sobre poliolefinas. En especial se debe poner a disposición un nuevo agente de imprimación que se distinga por una mejor aplicabilidad frente al estado de la técnica.

Además existía la tarea de poder revestir las superficies de poliolefina con una formulación de esmalte o pegamento, que contuviera en especial agentes aglutinantes polares.

20 Una tercera tarea era revestir la superficie de poliolefina de modo que el revestimiento fuera completo y liso, y de modo que el revestimiento fuera fácil de aplicar. Esto es válido tanto para láminas, como también para piezas moldeadas.

Además, la tarea consistía en poner a disposición una solución que no influyera negativamente sobre la estabilidad a las condiciones climáticas del sistema de revestimiento, ni se pudiera criticar desde el punto de vista toxicológico.

Otras tareas no citadas explícitamente resultan del contexto total de la siguiente descripción, reivindicaciones y ejemplos.

25 Solución

Las tareas se solucionan mediante un sistema de revestimiento apropiado para la imprimación de sustratos de diversos tipos, que contiene una dispersión filmógena, caracterizado por que

está contenido un tipo de polímero A, un polímero de olefina o copolímero de olefina,

30 está contenido un tipo de polímero B, un homo- y/o copolímero de (met)acrilato, que contiene metacrilatos estándar y/o acrilatos estándar, y

está contenido un tipo de polímero AB, un polímero de injerto de tipo de polímero A y tipo de polímero B, y

por que la cantidad de tipo de polímero A se sitúa entre 5 % en peso y 60 % en peso,

por que la cantidad de tipo de polímero B se sitúa entre 5 % en peso y 70 % en peso,

por que la cantidad de tipo de polímero AB se sitúa entre 5 % en peso y 70 % en peso,

35 referido a la masa total de tipos de polímero A, B y AB,

y por que la proporción másica de la suma de tipos de polímero A, B y AB respecto a la masa de disolvente o de la mezcla de disolventes se sitúa 3:1 y 1:3, preferentemente entre 2:1 y 1:2.

40 De modo sorprendente se descubrió que tal mezcla de polímeros presenta una buena adherencia sobre poliolefinas, sin que el agente aglutinante presente halógenos o grupos ácido libres. Los agentes aglutinantes halogenados tienen grandes inconvenientes respecto a estabilidad al almacenamiento o desde el punto de vista toxicológico.

De modo sorprendente se descubrió también que el sistema de revestimiento según la invención es convenientemente soluble a temperaturas relativamente bajas, como temperatura ambiente, en disolventes exentos

de compuestos aromáticos con contenido en producto sólido claramente elevado frente al estado de la técnica. Estas propiedades provocan una aplicabilidad claramente mejorada frente al estado de la técnica.

5 Las buenas propiedades de solubilidad del sistema de revestimiento según la invención provocan también que la imprimación aplicada sobre el sustrato con el sistema de revestimiento, y correspondientemente la segunda capa aplicada sobre la imprimación, sea completa y lisa.

10 Por lo tanto, es objeto de la presente invención un agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas, que contiene una dispersión o disolución filmógena, que está caracterizada por que está contenido un tipo de polímero A, una poliolefina o una mezcla de poliolefinas, está contenido un tipo de polímero B, un homo- o/y copolímero de (met)acrilato que contiene metacrilatos estándar y/o acrilatos estándar, y está contenido un tipo de polímero AB, un copolímero de injerto del tipo de polímero A y del tipo de polímero B, por que la dispersión o disolución filmógena está exenta de halógenos y exenta de ácido, significando exento de ácido como máximo 70 mmoles de grupos ácido / 1 g de polímero, y significando exento de halógeno como máximo 10 mmoles de átomos de halógeno / 1 kg de polímero, y por que la cantidad de tipo de polímero A se sitúa entre 5 % en peso y 60 % en peso, por que la cantidad de tipo de polímero B se sitúa entre 5 % en peso y 70 % en peso, y por que la cantidad de tipo de polímero AB se sitúa entre 5 % en peso y 70 % en peso, referido a la masa total de los tipos de polímero A, B y AB.

15 En el caso de las poliolefinas a revestir se puede tratar, por ejemplo, de poli-1-buteno, polipropilenos, polietilenos, copolímeros de polietileno-propileno, poli- $\alpha$ -olefina, EPDM, EPM, polibutadienos (en especial también copolímeros en bloques de SEBS (copolímeros en bloques de estireno-etileno/buteno-estireno)), polibutadienos hidrogenados o poliisoprenos.

20 Los polímeros con funcionalidad ácido, sea en disueltos, o bien dispersados en disolvente orgánico, tienen viscosidades de disolución, o bien fusión especialmente elevadas. Estas propiedades dificultan la aplicación, o bien posibilitan una aplicación solo a partir de disoluciones con contenido en producto sólido extremadamente reducido. Exento de ácido describe en este caso un agente aglutinante, que contiene como máximo 70 mmoles de grupos ácido / 1 g de polímero. Exento de halógeno describe un agente aglutinante que contiene como máximo 10 mmoles de átomos de halógeno / 1 kg de polímero.

25 El tipo de polímero B puede contener opcionalmente grupos funcionales adicionales, en cuyo caso no se trata de halógenos o grupos ácidos, pero en especial se trata de grupos sililo. Sorprendentemente se descubrió que mediante la funcionalización con grupos sililo se puede mejorar la adherencia sobre poliolefinas como polipropileno, así como la adherencia con el revestimiento secundario aplicado a continuación.

30 Se descubrió que este sistema de revestimiento apropiado para la imprimación de diversos sustratos se adhiere muy convenientemente sobre sustratos de poliolefina, y se puede revestir como imprimación con diferentes formulaciones de esmalte o pegamento, que no se pueden aplicar sobre superficies olefínicas.

35 Los agentes aglutinantes de estas formulaciones de esmalte, o bien pegamento, se pueden basar, a modo de ejemplo, en poliácridatos, polimetacrilatos, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliestirenos o mezclas o copolímeros de estos componentes.

40 Sorprendentemente se descubrió también que el agente de imprimación según la invención puede ser apropiado adicionalmente para la imprimación de superficies diferentes a poliolefinas, como de metales – por ejemplo aluminio, acero o cinc – para la imprimación de materiales sintéticos no poliolefínicos – por ejemplo PVC, PET, poliestireno, ABS, policarbonato, polimetacrilato, como por ejemplo plexiglás de la firma Evonik, poliamida, como poliamida 6 o poliésteres, como polioximetileno – o bien para la imprimación de otros materiales, como madera, granito, hormigón o vidrio según formulación. Estas superficies imprimadas se pueden revestir después con una formulación basada en poliolefinas como esmalte, pegamento o masa de sellado. Un ejemplo de tal aplicación inversa es la unión adhesiva de sustratos polares como plexiglás o PVC con fusiones termoplásticas de poliolefina.

El tipo de polímero A

45 Los polímeros y copolímeros de olefina a emplear según la invención, que corresponden a A, son conocidos en sí. En primer término se trata de polímeros constituidos por etileno, propileno, butileno o/y  $\alpha$ -olefinas con 5-20 átomos de C.

50 Son especialmente empleables poli- $\alpha$ -olefinas sensiblemente amorfas. Como  $\alpha$ -olefinas sensiblemente amorfas se pueden emplear, a modo de ejemplo, homopolímeros, como por ejemplo polipropileno amorfo (APP) o poli-1-buteno amorfo, o preferentemente co- y/o terpolímeros con la siguiente composición monomérica:

0 a 95 % en peso, preferentemente 3 a 95 % en peso de una o varias  $\alpha$ -olefinas con 4 a 20 átomos de carbono,

5 a 100 % en peso, preferentemente 5 a 97 % en peso de propeno, y

0 a 50 % en peso, preferentemente 0 a 20 % en peso de eteno.

- 5 Como  $\alpha$ -olefina con 4 a 20 átomos de carbono se emplean preferentemente 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 3-metil-1-buteno, un metilpenteno, como por ejemplo 4-metil-1-penteno, un metilhexeno o un metilhepteno, por separado o en mezcla.

La producción de tales polímeros se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 023 249. Las poliolefinas parcialmente cristalinas según la invención son obtenibles, a modo de ejemplo, mediante polimerización de monómeros de  $\alpha$ -olefina con un catalizador mixto de  $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{AlCl}_3)_n$  ( $n = 0,2$  a  $0,5$ ), empleándose un compuesto de trialkilaluminio, como por ejemplo trietilaluminio, preferentemente triisopropilaluminio, de modo especialmente preferente triisobutilaluminio, como cocatalizador. La actividad del catalizador empleado se sitúa habitualmente entre 5.000 y 20.000 g de polímero/catalizador. El monómero eteno se emplea en forma de gas, mientras que los monómeros propeno y 1-buteno se pueden emplear tanto en forma gaseosa como también en forma líquida. Los homólogos superiores se emplean en forma líquida. Si se emplean propeno y/o 1-buteno en forma líquida, en el reactor empleado se debe mantener una presión correspondiente a las condiciones de reacción, que garantice una concentración de monómeros suficiente en la fase líquida. Como regulador del peso molecular se emplea hidrógeno gaseoso. La polimerización se realiza en un disolvente inerte, que se selecciona, por ejemplo, a partir del grupo de hidrocarburos alifáticos. Es igualmente posible una polimerización en el monómero dispuesto. La polimerización se realiza en una caldera de agitación o en una cascada de calderas de agitación; en una forma de realización especial, también se puede emplear un tubo de circulación, o bien un reactor tubular con transporte forzado (por ejemplo una máquina helicoidal). La temperatura de reacción se sitúa entre 30 y 220°C, preferentemente entre 70 y 150°C, y de modo especialmente preferente entre 80 y 130°C. Catalizador y cocatalizador se descomponen de modo apropiado al final de la reacción, permaneciendo los componentes de catalizador descompuestos en el polímero, o eliminándose éstos a través de un paso de lavado. Los polímeros según la invención se pueden estabilizar químicamente de modo correspondiente al estado de la técnica en forma de su disolución de reacción o en un momento posterior, para protegerlos de la influencia nociva de temperaturas elevadas, radiación solar, humedad del aire y oxígeno. En este caso se pueden emplear, a modo de ejemplo, estabilizadores que contienen aminas impedidas (estabilizadores HALS), fenoles impedidos, fosfitos, filtros UV, como por ejemplo hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, etc, y/o aminas aromáticas. En este caso, la cantidad eficaz de estabilizadores se sitúa en el intervalo de 0,1 a 2 % en peso, referido al polímero. Para garantizar la fluidez del granulado y/o polvo se pueden emplear los agentes auxiliares de fluidez empleados habitualmente en el sector de polímeros. Éstos pueden ser de naturaleza tanto inorgánica como también orgánica, así como contener componentes de peso molecular tanto reducido como también elevado, pudiéndose emplear en todos los casos agentes auxiliares de fluidez tanto cristalinos como también amorfos. Los agentes auxiliares de fluidez pueden ser tanto compatibles como también incompatibles con las poliolefinas según la invención en el sentido de miscibilidad termodinámica. Son ejemplos ceras de poliolefina, que se pueden basar tanto en polietileno como también en polipropileno, y ceras de Fischer-Tropsch, así como ceras de poliolefina a base de 1-buteno.

40 Estas poli- $\alpha$ -olefinas no modificadas, sensiblemente amorfas, poseen una entalpía de fusión en el intervalo de 0 a 80 J/g, preferentemente en el intervalo de 1 a 70 J/g, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1 a 60 J/g.

45 La entalpía de fusión es una medida de la cristalinidad del polímero. Las poli- $\alpha$ -olefinas presentan una cristalinidad relativamente reducida, es decir, son amorfas de manera sensible, pero no completamente. Está presente una cierta cristalinidad, que es indispensable para las propiedades materiales requeridas. Las zonas cristalinas detectables en la fusión se extienden sobre un gran intervalo de temperaturas de 0°C a 175°C, y están marcadas de diferente manera por su intensidad según posición. Las poli- $\alpha$ -olefinas se distinguen en su cristalinidad por la aparición de señales de fusión tanto mono- como también bi- y multimodales, que están separadas nítidamente en parte, y se unen entre sí en parte.

50 Mediante la baja cristalinidad se puede obtener por una parte una transparencia elevada, por otra parte un comportamiento mecánico flexible. No obstante, mediante una cristalinidad más elevada se puede obtener por otra parte una combinación especial de propiedades materiales ventajosas. Proporciones A en el agente aglutinante según la invención con cristalinidades relativamente elevadas, como por ejemplo polibuteno, o bien copolímeros de buteno con proporciones de buteno elevadas, presentan, por ejemplo, muy buenas resistencias a la tracción. Éstas muestran simultáneamente una adherencia superficial relativamente reducida.

La determinación de la entalpía de fusión de la proporción cristalina se efectúa mediante calorimetría diferencial (DSC) según la norma DIN 53 765 a partir de la segunda curva de calefacción con una tasa de calefacción de 10 K/min.

Además, las poli- $\alpha$ -olefinas no modificadas, sensiblemente amorfas, presentan un punto de reblandecimiento determinado mediante el método de anillo y bola (determinado según la norma DIN EN 1427) entre 75 y 165°C, preferentemente entre 79 y 162°C, de modo especialmente preferente entre 80 y 158°C, y en especial preferentemente entre 82 y 155°C, así como una penetración de aguja, determinada según la norma DIN EN 1426, como máximo de 55\*0,1 mm, preferentemente entre 3 y 50\*0,1 mm, de modo especialmente preferente entre 5 y 45\*0,1 mm, y de modo especialmente preferente entre 7 y 42\*0,1 mm. La viscosidad de fusión compleja determinada mediante reología de oscilación a 190°C (determinada según la norma ASTM D 4440-01: "Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology" bajo empleo de un reómetro MCR 501 de la firma Anton Paar con una geometría placa-placa con un diámetro de placa de 50 mm, en una deformación máxima de 1 % y una frecuencia de medición de 1 Hz) asciende como máximo a 550.000 mPa\*s, preferentemente como máximo 350.000 mPa\*s, de modo especialmente preferente entre 2.500 y 250.000 mPa\*s, y en especial preferentemente entre 5.000 y 200.000 mPa\*s.

En una forma de realización especial, preferente, se emplean terpolímeros de 1-olefina parcialmente cristalinos a base de los monómeros etileno, propileno y 1-buteno, que presentan un contenido en etileno, determinado mediante espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR de 1 a 12 % en peso, preferentemente de 2 a 10 % en peso, de modo especialmente preferente de 3 a 9 % en peso, y en especial preferentemente de 3,5 a 8 % en peso, mientras que el contenido en propileno, determinado igualmente mediante espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR, se sitúa entre 50 y 80 % en peso, preferentemente entre 55 y 75 % en peso, de modo especialmente preferente entre 57 y 73 % en peso, y en especial preferentemente entre 59 y 71 % en peso, mientras que el contenido en 1-buteno, determinado igualmente mediante espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR se sitúa entre 20 y 50 % en peso, preferentemente entre 22 y 45 % en peso, de modo especialmente preferente entre 25 y 40 % en peso, y en especial preferentemente entre 27 y 38 % en peso, sumándose las proporciones de comonómeros de etileno, propileno y 1-buteno para dar 100 %. La penetración de aguja (determinada según la norma DIN EN 1426) de los terpolímeros preferentes se sitúa entre 5 y 28\*0,1 mm, preferentemente 7 y 26\*0,1mm, de modo especialmente preferente entre 9 y 25\*0,1 mm, y en especial preferentemente entre 10 y 23\*0,1 mm, mientras que el punto de reblandecimiento determinado mediante el método de anillo y bola (determinado según la norma DIN EN 1427) se sitúa entre 90 y 125°C, preferentemente entre 95 y 122°C, de modo especialmente preferente entre 97 y 120°C, y en especial preferentemente entre 99 y 118°C, y la viscosidad de fusión compleja determinada mediante reología de oscilación a 190°C (determinada según la norma ASTM D 4440-01: "Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology" bajo empleo de un reómetro MCR 501 de la firma Anton Paar con una geometría placa-placa con un diámetro de placa de 50 mm, en una deformación máxima de 1 % y una frecuencia de medición de 1 Hz) asciende como máximo a 90.000 mPa\*s, preferentemente 5.000 a 75.000 mPa\*s, de modo especialmente preferente 7.500 a 70.000, y en especial preferentemente entre 10.000 y 65.000 mPa\*s. De este modo se consigue que el terpolímero de poliolefina empleado para la reacción de injerto presente un perfil de propiedades óptimo tanto respecto a su empleabilidad en el proceso de injerto como también para su empleo posterior como producto injertado. El terpolímero empleado preferentemente presenta en especial un buen equilibrio entre cohesión, adhesión y flexibilidad.

Las cantidades que se emplean en el tipo de polímero A en la mezcla según la invención se sitúan preferentemente entre 10 % en peso y 65 % en peso, preferentemente entre 20 % en peso y 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente entre 25 % en peso y 55 % en peso, referido a los componentes poliméricos al final de la reacción.

El tipo de polímero B

La notación (met)acrilato empleada a continuación representa los ésteres de ácido (met)acrílico, y en este caso significa tanto metacrilato, como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc, como también acrilato, como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc, así como mezclas de ambos.

Los monómeros que se polimerizan para la producción del tipo de polímero B se seleccionan a partir del grupo de (met)acrilatos, como por ejemplo (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de C, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo; (met)acrilatos de arilo, como por ejemplo (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, que pueden presentar restos arilo no sustituidos o sustituidos 1-4 veces respectivamente; otros (met)acrilatos con sustitución aromática, como por ejemplo (met)acrilato de naftilo, mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o sus mezclas con 5-80 átomos de C, como por ejemplo metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de metoxi(m)etoxietilo, metacrilato de 1-butoxipropilo,

metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol)metiléter y (met)acrilato de poli(propilenglicol)metiléter.

5 Entre los metacrilatos estándar, o bien acrilatos estándar, se encuentran ésteres de ácido (met)acrílico, que se emplean industrialmente en la síntesis de masas de moldeo, pegamentos, masas de sellado de poli(met)acrilato, o agentes aglutinantes de esmalte. Esto se refiere en especial a (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo.

10 Además de los (met)acrilatos expuestos anteriormente, las composiciones a polimerizar también pueden presentar otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos citados anteriormente. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, como 1-hexeno, 1-hepteno, alquenos ramificados, como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno, acrilonitrilo, vinilésteres, como por ejemplo acetato de vinilo, estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el grupo vinilo, como por ejemplo  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -etilestireno, estirenos sustituidos con uno o varios sustituyentes alquilo en el anillo, como viniltolueno y p-metilestireno; compuestos heterocíclicos, como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 2-metil-1-vinilimidazol, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles, viniloxazoles e isopreniléter; derivados de ácido maleico, como por ejemplo maleinimida, metilmaleinimida, y dienos, como por ejemplo divinilbenceno.

20 Las cantidades que se emplean en el tipo de polímero B en la mezcla según la invención se sitúan entre 35 % en peso y 90 % en peso, preferentemente entre 40 % en peso y 80 % en peso, y de modo muy especialmente preferente entre 45 % en peso y 75 % en peso, referido a los componentes poliméricos al final de la reacción.

Para la mejora de la adherencia, las ramas laterales de los copolímeros de injerto también pueden contener opcionalmente grupos sililo.

25 Como ejemplos de los restos sililo indiquense -Si(OMe)<sub>3</sub>, -SiMe(OMe)<sub>2</sub>, -SiMe<sub>2</sub>(OMe), -Si(OPh)<sub>3</sub>, -SiMe(OPh)<sub>2</sub>, -SiMe<sub>2</sub>(OPh), -Si(OEt)<sub>3</sub>, -SiMe(OEt)<sub>2</sub>, -SiMe<sub>2</sub>(OEt), -Si(OPr)<sub>3</sub>, -SiMe(OPr)<sub>2</sub>, -SiMe<sub>2</sub>(OPr), -SiEt(OMe)<sub>2</sub>, -SiEtMe(OMe), -SiEt<sub>2</sub>(OMe), -SiPh(OMe)<sub>2</sub>, -SiPhMe(OMe), -SiPh<sub>2</sub>(OMe), -SiMe(OC(O)Me)<sub>2</sub>, -SiMe<sub>2</sub>(OC(O)Me), -SiMe(O-N=CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> o -SiMe<sub>2</sub>(O-N=CMe<sub>2</sub>), representando las abreviaturas Me metilo, Ph fenilo, Et etilo y Pr iso-, o bien n-propilo.

30 Una posibilidad de incorporar tales grupos sililo en el tipo de polímero B es la copolimerización de (met)acrilatos sililfuncionales. Como ejemplos de restos (met)acrílicos indiquense H<sub>2</sub>C=CHC(O)O-CH<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>C=CCH<sub>3</sub>C(O)O-CH<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>C=CHC(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>C=CCH<sub>3</sub>C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>C=CHC(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, o bien H<sub>2</sub>C=CCH<sub>3</sub>C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

Un monómero disponible comercialmente sería, por ejemplo, Dynasytan® MEMO de la firma Evonik Degussa GmbH. En este caso se trata de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Otra posibilidad de incorporar tales grupos sililo en el tipo de polímero B es la copolimerización de otros monómeros sililfuncionales, que presentan un grupo olefínico copolimerizable, como por ejemplo un grupo alilo o vinilo.

35 Un monómero disponible comercialmente sería, por ejemplo, Dynasytan® VTMO de la firma Evonik Degussa GmbH. En este caso se trata de viniltrimetoxisilano.

Una tercera posibilidad de incorporar grupos sililo en el tipo de polímero B es el empleo de reguladores sililfuncionales, que presentan, por ejemplo, un grupo tiol.

40 Un monómero disponible comercialmente sería, por ejemplo, Dynasytan® MTMO de la firma Evonik Degussa GmbH. En este caso se trata de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. Otros silanos disponibles son 3-mercaptopropiltrióxido de silicio, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano o mercaptometilmetildietoxisilano (firma ABCR).

La proporción de monómeros sililfuncionales en la mezcla de monómeros B se sitúa entre 0 % en peso y 20 % en peso, preferentemente entre 0 % en peso y 10 % en peso, y de modo especialmente preferente entre 0 % en peso y 5 % en peso.

45 El tipo de polímero AB

Producción de polímeros de injerto AB



El polímero de injerto AB se produce generalmente elaborándose una disolución al 5 hasta al 50 % en peso, preferentemente al 10 hasta al 25 % en peso, de polímero de tipo A, preferentemente de una poli- $\alpha$ -olefina, en un disolvente apropiado, inerte bajo condiciones de polimerización, que posee en el caso normal un punto de ebullición por encima de la temperatura del procedimiento, agitándose el polímero en el disolvente, preferentemente por encima del punto de reblandecimiento de la poli- $\alpha$ -olefina. A esta disolución, lo más homogénea posible, se añade a continuación un iniciador apropiado, preferentemente un iniciador de radiales, a temperatura de reacción. Tras un tiempo de iniciación de 0 a 60 min, preferentemente 0 a 30 min, en especial preferentemente 1 a 20 min, la mezcla de monómeros se añade para la síntesis del tipo de polímero B, o bien se añade con dosificación durante un intervalo de tiempo más largo. Preferentemente se emplean perésteres, como peroctoato de t-butilo. La concentración de iniciador se ajusta al número de puntos de injerto deseado y al peso molecular deseado del segmento B. En general, la concentración de iniciador se sitúa entre 0,2 % en peso y 3 % en peso, referido al polímero. Paralelamente a la reacción de injerto, en este procedimiento se forma naturalmente un poli(met)acrilato de tipo B.

Para poli- $\alpha$ -olefinas que no son miscibles con el disolvente bajo las condiciones descritas, por ejemplo debido a una temperatura de reblandecimiento por encima de la temperatura de ebullición del disolvente, se pueden añadir alternativamente emulsionantes. La reacción de injerto se realiza en este caso análogamente en una dispersión orgánica.

El tiempo de polimerización se sitúa habitualmente entre 4 y 8 horas. La temperatura de polimerización no es crítica. No obstante, ésta se sitúa en general en el intervalo de -20°C a 200°C, preferentemente de 0°C a 130°C, y de modo especialmente preferente de 50°C a 120°C.

En un método alternativo, con ayuda de un emulsionante apropiado se produce una dispersión a partir del componente A, y sobre ésta se injertan monómeros que conducen al componente B, bajo las condiciones de reacción apropiadas a tal efecto, análogamente al primer método. El emulsionante puede poseer una estructura similar al sistema AB. Los procedimientos para la producción de emulsionantes de tipo AB apropiados son conocidos en sí. De este modo se puede proceder, por ejemplo, según el método de injerto por transferencia (véase también Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, tomo 1411, página 114, H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews, Vol. 16, Interscience (1967)).

El procedimiento se puede realizar en cualquier disolvente, como H<sub>2</sub>O; acetatos, preferentemente acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de propilo; cetonas, preferentemente etilmetilcetona, acetona; éteres; compuestos alifáticos, preferentemente pentano, hexano; biodiesel; pero también plastificantes, como polipropilenglicoles de bajo peso molecular o ftalatos. El agente aglutinante según la invención se produce preferentemente en sistemas de disolvente exentos de compuestos aromáticos. Los compuestos aromáticos son cuestionables desde el punto de vista toxicológico y también se debían evitar en aplicaciones industriales de ser posible. Sorprendentemente se descubrió que la producción según la invención de polímeros de injerto se puede realizar de modo especialmente conveniente en acetatos, como acetato de butilo.

Frecuentemente, el punto de reblandecimiento de la poli- $\alpha$ -olefina es limitante sobre la selección del disolvente. La temperatura de ebullición del disolvente seleccionado se debía situar idealmente por encima de este intervalo. La reacción de injerto se puede realizar alternativamente bajo presión.

Para el sistema soporte también entran en consideración mezclas de los disolventes descritos anteriormente. La proporción molar de la suma de tipos de polímero A, B y AB respecto a la masa de disolvente o de mezcla de disolvente se puede situar entre 3:1 y 1:3, preferentemente entre 2:1 y 1:2. La mezcla de disolventes no contiene preferentemente compuestos aromáticos.

Además de la polimerización en disolución, los agentes aglutinantes según la invención también se pueden producir por medio de polimerización en emulsión, miniemulsión, microemulsión, suspensión o sustancia.

Un método alternativo es la polimerización en sustancia, en especial la polimerización en sustancia continua. Ésta se puede realizar en forma de una extrusión reactiva o en una amasadora de polimerización. La ventaja de tal procedimiento es que el producto se obtiene exento de disolventes y se puede emplear en esta forma directamente en aplicaciones de fusión, como por ejemplo pegamentos termofusibles o pegamentos termofusibles reactivos. Un sistema exento de disolvente es especialmente apropiado también para los denominados esmaltes altamente sólidos, que se basan en un contenido en producto sólido lo más elevado posible. Mediante formulación con un producto según la invención como sustancia no se diluye adicionalmente tal formulación de esmalte. Por el contrario, en el caso de polímeros producidos por medio de polimerización en disolución, antes de una de estas aplicaciones se debe eliminar en un primer momento el disolvente en un paso de procedimiento adicional. En el caso de

polimerización en emulsión, o bien suspensión, el agua residual se debe eliminar en un primer momento mediante secado. Esto es importante en especial en el caso de sistemas reactivos, eventualmente reticulantes por humedad.

5 En el caso de un proceso de injerto en disolución, la temperatura de reacción del proceso de injerto se sitúa en 30 a 200°C, preferentemente a 40 hasta 190°C, de modo especialmente preferente a 50 hasta 180°C, y en especial  
 10 preferentemente a 55 hasta 140°C. El injerto en disolución se efectúa de modo discontinuo o continuo. En el caso de un control de reacción discontinuo, en primer lugar se disuelve el polímero sólido (por ejemplo como granulado, polvo, etc.) en el disolvente empleado. De manera alternativa se emplea directamente una disolución de polimerización acondicionada a partir del procedimiento de producción del polímero básico, y se lleva a temperatura  
 15 de reacción. Sigue la adición del monómero/de los monómeros y del/de los iniciador(es) de radicales. En una forma de realización especialmente preferente se disponen polímero(s) y monómero(s) básicos y se llevan a temperatura de reacción, mientras que el/los iniciador(es) de radicales se adiciona/n continuamente durante un intervalo de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que la concentración de radicales estacionaria es reducida, y por lo tanto la  
 20 proporción de reacción de injerto respecto a disociación de cadenas es especialmente conveniente (es decir, más reacción de injerto y menos disociación de cadenas). En otra forma de realización especialmente preferente se disponen disolvente y polímero(s) básico(s) y se llevan a temperatura de reacción, mientras que se añade/n con dosificación monómero(s) e iniciador de radicales – conjuntamente (por ejemplo en forma de una mezcla) o por separado – de manera continua durante un intervalo de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que tanto la  
 25 concentración de radicales estacionaria como también la concentración de monómeros en el lugar de reacción son reducidas, lo que reprime tanto la disociación de cadenas como también la formación de homopolímeros. Esto es importante en especial en el caso de empleo de monómeros, que tienden en gran medida a la (homo)polimerización iniciada térmicamente. De modo muy especialmente preferente, a continuación de los diferentes intervalos de tiempo de dosificación definidos se añade con dosificación una cantidad adicional de iniciador(es) de radicales para minimizar el contenido en monómeros residuales en la disolución de reacción. Como reactor se emplea preferentemente una caldera de agitación, el empleo de depósitos de reacción alternativos, como por ejemplo reactores amasadores discontinuos, es igualmente posible y preferente en especial a bajas temperaturas de  
 30 reacción y/o concentraciones de polímero.

En el caso de un control de reacción continuo, en primer lugar se disuelve el polímero sólido en al menos un disolvente en uno o varios depósitos de alimentación (por ejemplo calderas de agitación), y a continuación se dosifica continuamente en el/los depósitos de reacción. En una forma de realización alternativa, del mismo modo  
 35 especialmente preferente, se emplea directamente una disolución de polímeros acondicionada a partir de un proceso de producción. En otra forma de realización, del mismo modo especialmente preferente, el polímero sólido (por ejemplo en forma de polvo, granulado, pellets, etc) se dosifica continuamente en una máquina helicoidal (de uno o varios ejes) o una amasadora con al menos un disolvente, se disuelve bajo efecto de temperatura y/o cizallamiento, y a continuación se dosifica continuamente en el/los depósito(s) de reacción. Como depósito de  
 40 reacción, o bien reactores para la realización de la reacción de injerto continua en disolución, entran en consideración calderas de agitación continuas, cascadas de calderas de agitación, tubos de circulación, tubos de circulación con transporte forzado (por ejemplo máquinas helicoidales), amasadoras de reacción, así como cualquiera de sus combinaciones. Si se emplean tubos de circulación con transporte forzado, en este caso se trata preferentemente de extrusoras, pudiéndose emplear extrusoras de uno, dos, como también de varios ejes. De modo  
 45 especialmente preferente se emplean extrusoras de dos- y/o varios ejes. Para la producción continua de los polímeros modificados según la invención en disolución es especialmente preferente el empleo de una combinación de reactores constituida por tubo de circulación, tubo de circulación con transporte forzado y caldera de agitación continua en cualquier orden, efectuándose preferentemente en el tubo de circulación con transporte forzado o en la caldera de agitación continua también la eliminación de monómeros residuales y productos secundarios/de degradación volátiles.

De modo alternativo, preferentemente se trata de un procedimiento de fusión, dosificándose al menos un iniciador de radicales directamente en la fusión. En esta variante de procedimiento, la temperatura de la masa polimérica en el momento de la adición con dosificación de al menos un iniciador de radicales se sitúa en especial por encima de la  
 50 SADT (Self accelerating decomposition temperature = temperatura por encima de la cual se puede establecer una descomposición autoacelerada) al menos de uno de los iniciadores de radicales añadidos con dosificación.

La temperatura de reacción del proceso de injerto en la fusión se sitúa en 160-250°C, preferentemente en 165-240°C, de modo especialmente preferente en 168 bis 235°C, y en especial preferentemente a 170 a 230°C.

El injerto de fusión se efectúa en régimen discontinuo, o bien continuo. En el caso de un control de reacción discontinuo, el polímero sólido (por ejemplo como granulado, polvo, pellets, etc) se funde en primer lugar, y en caso  
 55 dado se homogeneiza. De manera alternativa se emplea directamente una fusión de polímero acondicionada a partir de un proceso de polimerización y se lleva a temperatura de reacción. Sigue la adición de monómero(s) e iniciador(es) de radicales.

En una forma de realización especial se entremezclan monómero(s) y fusión polimérica de manera homogénea y se llevan a temperatura de reacción, mientras que el/los iniciador(es) de radicales se añaden con dosificación continuamente durante un intervalo de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que la concentración de radicales estacionaria es reducida y, por lo tanto, la proporción de reacción de injerto respecto a disociación de cadenas es especialmente conveniente (es decir, más reacción de injerto y menos disociación de cadenas).

En otra forma de realización especialmente preferente, la fusión de polímero se dispone y se homogeneiza, mientras que se dosifican de manera continua monómero(s) e iniciador de radicales conjuntamente (por ejemplo en forma de una mezcla) o por separado durante un intervalo de tiempo definido. Esto tiene la ventaja de que tanto la concentración de radicales estacionaria como también la concentración de monómeros en el lugar de reacción permanecen reducidas, lo que reprime tanto la disociación de cadenas como también la formación de homopolímero. Esto último es importante especialmente en el caso de empleo de monómeros que tienden a la (homo)polimerización térmica a la temperatura de reacción presente. Como reactor se emplea preferentemente una caldera de agitación con agregado de agitación en contacto con la pared o una amasadora de reacción.

En el caso de un control de reacción continuo, en primer lugar se funde el polímero sólido en uno o varios depósitos de reserva (por ejemplo calderas de agitación), y a continuación se dosifica continuamente en el/los depósito(s) de reacción. En una forma de realización alternativa, del mismo modo especialmente preferente, se emplea directamente una fusión de polímero a partir de un proceso de polimerización. En otra forma de realización, del mismo modo especialmente preferente, el polímero sólido (por ejemplo en forma de polvo, granulado, pellets, etc) se dosifica continuamente en una máquina helicoidal (de uno o varios ejes) o una amasadora con al menos un disolvente, se disuelve bajo efecto de temperatura y/o cizallamiento, y a continuación se dosifica continuamente en el/los depósito(s) de reacción. Como depósito de reacción, o bien reactores para la realización de la reacción de injerto continua en disolución entran en consideración calderas de agitación continuas, cascadas de calderas de agitación, tubos de circulación, tubos de circulación con transporte forzado (por ejemplo máquinas helicoidales), amasadoras de reacción, así como cualquiera de sus combinaciones. Si se emplean tubos de circulación con transporte forzado, en este caso se trata preferentemente de extrusoras, pudiéndose emplear extrusoras de uno, dos, como también de varios ejes. De modo especialmente preferente se emplean extrusoras de dos- y/o varios ejes. Para la producción continua de los polímeros modificados según la invención en disolución es especialmente preferente el empleo de una combinación de reactores constituida por tubo de circulación, tubo de circulación con transporte forzado y caldera de agitación continua en cualquier orden, efectuándose preferentemente en el tubo de circulación con transporte forzado o en la caldera de agitación continua también la eliminación de monómeros residuales y productos secundarios/de degradación volátiles.

En caso dado, para el ajuste del peso molecular deseado de los segmentos B se pueden emplear aún reguladores. Como reguladores son apropiados, por ejemplo, reguladores de azufre, en especial reguladores que contienen grupos mercapto, por ejemplo dodecilmercaptano. Las concentraciones de reguladores se sitúan en general en 0,1 % en peso a 2,0 % en peso, referido al polímero total.

Constituye otro método para la producción de los polímeros de injerto AB la hidropoxidación de una poli- $\alpha$ -olefina como primer paso. Los grupos hidropéroxido formados de este modo, en posición terminal, pueden iniciar la polimerización por injerto de los monómeros vinílicos en una etapa siguiente (véase H.A.J. Battaerd, G.W. Tregear, Polymer Reviews loc. cit.).

Las cantidades que se emplean en el tipo de polímero AB en la mezcla según la invención se sitúan, referido a los componentes poliméricos al final de la reacción, entre 5 % en peso y 70 % en peso, preferentemente entre 20 % en peso y 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente entre 25 % en peso y 50 % en peso.

Los agentes de imprimación según la invención se pueden aplicar para la imprimación de diversos sustratos. El agente aglutinante según la invención se emplea preferentemente para la imprimación de superficies de poliolefina, en especial preferentemente para la imprimación de superficies de polipropileno. La imprimación a su vez se puede revestir con una segunda formulación o sustancia. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, de un esmalte, un pegamento o una masa de sellado. En el caso de la segunda capa se puede tratar además de un agente adhesivo, que se reviste a su vez. En el caso de las superficies revestidas se puede tratar, por ejemplo, de las superficies de láminas, granulos, piezas moldeadas por inyección o producidas de otro modo, materiales compuestos o laminados. Por lo demás, todas estas formas de administración se reúnen bajo el concepto "pieza de trabajo".

Las piezas de trabajo imprimadas de este modo y revestidas a continuación se pueden emplear en la industria del envasado, por ejemplo para productos alimenticios o productos farmacéuticos, la industria del automóvil, la construcción naval, la industria electrónica, la industria de construcción, la construcción de muebles, la construcción de máquinas o la producción de juguetes.

5 El revestimiento con el agente de imprimación se puede efectuar, por ejemplo, análogamente al revestimiento de bobinas a través de cilindros. La imprimación se puede pulverizar o esmaltar también sobre la superficie. Además, también se pueden aplicar métodos como el revestimiento por centrifugado o el esmaltado por inmersión. Además, es igualmente posible eliminar el disolvente antes de la aplicación, e imprimir la superficie del sustrato por medio de revestimiento por extrusión o coextrusión.

**Ejemplos**

Medición de la viscosidad dinámica  $\eta$

La medición de la viscosidad dinámica  $\eta$  se efectúa según la norma DIN EN ISO 53018.

Medición del contenido en producto sólido

10 Pesada rápida de 0,3 – 0,5 g de disolución de polímero, a 0,1 mg exactamente, en una cápsula de aluminio y subsiguiente adición de 5 ml de acetona como agente de arrastre. A continuación se evapora el disolvente, en primer lugar 60 min a temperatura ambiente y a continuación otros 60 min a 105°C. La muestra se enfría en un desecador, se pesa, y se determina el peso diferencial. La medición se realiza tres veces para cada muestra. En el caso de desviaciones mayores que 0,2 % en peso se realizan mediciones adicionales.

15 Lámina de ensayo

Por lo tanto, para la valoración de la adherencia a PP se extrusionó una lámina de PP a partir de granulado JE6100 de la firma Shell con un grosor de 200  $\mu\text{m}$ .

Determinación de la adherencia a PP de esmaltes

20 Se analizó la adherencia a PP de un agente aglutinante sobre diferentes superficies de sustrato por medio de un control de corte reticular, incluyendo desprendimiento de banda adhesiva (en lo sucesivo ensayo de desprendimiento Tesa) DIN EN ISO 2409. A tal efecto, la muestra sin modificar con el contenido en producto sólido ajustado tras la síntesis se aplica con un grosor de capa húmeda de 60  $\mu\text{m}$  sobre el sustrato por medio de espátula en espiral, y se seca durante la noche a temperatura ambiente. La valoración del resultado se efectúa con valores entre 0 (cuadro de adherencia especialmente bueno) a 5 (sin adherencia). En las tablas se indican dos valores: en el caso del primero se trata de la valoración óptica tras el ensayo de desprendimiento Tesa, y en el caso del segundo se trata de la valoración óptica tras la realización del corte.

25

**a) Ejemplos de poliolefinas empleadas según la invención (tipo de polímero A)**

30 Bajo empleo de un contacto mixto de un tricloruro de titanio cristalino en forma de un  $\text{TiCl}_3$  ( $\text{TiCl}_3 \cdot 0,33 \text{ AlCl}_3$ ) reducido con aluminio (en proporción ponderal 1 : 4) se polimerizan eteno, propeno y 1-buteno en n-butano a 95°C en un autoclave de laboratorio, empleándose hidrógeno como regulador del peso molecular. Los monómeros eteno y propeno se adicionan continuamente durante el tiempo de reacción de 3 h, se dispone el monómero 1-buteno. Después de 3 h, la mezcla de reacción se combina con isopropanol, mediante lo cual se detiene la reacción. A continuación se añade una disolución acetónica de un estabilizador (por ejemplo Irganox). En un evaporador se evaporan monómeros no transformados, así como el disolvente n-butano. La fusión de poliolefina sensiblemente amorfa se descarga a una temperatura de aproximadamente 190°C.

35

Los polímeros presentan las siguientes propiedades

Nº de ensayo	Composición de polímero ( $^{13}\text{C}$ -NMR)			$T_{\text{Ew}}$ [°C]	PEN [0,1 mm]	$\eta'_{190^\circ\text{C}}$ [mPa*s]
	Eteno	Propeno	1-buteno			
V1	0	2	98	118	5	6.750
1	2	24	74	85	13	24.300
2	0	61	39	132	9	3.100
3	3,5	84,5	12	106	14	48.600
4	5,1	61,4	35	117	15	223.000
5	4	67,3	28,7	112	10	41.800

El Ejemplo comparativo V1 no es según la invención debido al muy bajo contenido en propileno.

**b) Ejemplos de copolímeros de injerto sintetizados según la invención (tipo de polímero AB)**

**Ejemplo 6**

5 En un recipiente de camisa doble con termostado conectado, refrigerante de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 240 g de acetato de n-butilo y 100 g de poliolefina de tipo 1. La poliolefina se disuelve completamente a 100°C bajo agitación en el intervalo de una hora, y a continuación se mezcla con 0,78 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. A continuación se dosifica por medio de una bomba de dosificación una mezcla de 75 g de metacrilato de metilo, 75 g de acrilato de n-butilo y 2,3 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo durante un intervalo de tiempo de 90 min.

Después de otros 150 min de tiempo de reacción se enfría la disolución de polímero a 50°C y se diluye con 180 g de acetato de n-butilo para la reducción de la viscosidad. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización se enfría la dispersión a temperatura ambiente.

**Ejemplo 7**

15 En un recipiente de camisa doble con termostado conectado, refrigerante de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina de tipo 3. La poliolefina se disuelve completamente a 100°C bajo agitación en el intervalo de una hora, y a continuación se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. A continuación se dosifica por medio de una bomba de dosificación una mezcla de 140 g de metacrilato de metilo, 140 g de acrilato de n-butilo y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo durante un intervalo de tiempo de 90 min.

Después de otros 150 min de tiempo de reacción se enfría la disolución de polímero a 50°C y se diluye con 244 g de acetato de n-butilo para la reducción de la viscosidad. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización se enfría la dispersión a temperatura ambiente.

**Ejemplo 8**

25 En un recipiente de camisa doble con termostado conectado, refrigerante de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 327 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina de tipo 5. La poliolefina se disuelve completamente a 100°C bajo agitación en el intervalo de una hora, y a continuación se mezcla con 2,91 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. A continuación se dosifica por medio de una bomba de dosificación una mezcla de 280 g de acrilato de n-butilo y 8,51 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo durante un intervalo de tiempo de 90 min.

30 Después de otros 150 min de tiempo de reacción se enfría la disolución de polímero a 90°C y se diluye con 243 g de acetato de n-butilo para la reducción de la viscosidad. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización se enfría la dispersión a temperatura ambiente.

**Ejemplo 9**

35 En un recipiente de camisa doble con termostado conectado, refrigerante de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina de tipo 5. La poliolefina se disuelve completamente a 100°C bajo agitación en el intervalo de una hora, y a continuación se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. A continuación se dosifica por medio de una bomba de dosificación una mezcla de 136 g de metacrilato de metilo, 136 g de acrilato de n-butilo, 8 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo durante un intervalo de tiempo de 90 min.

40 Después de otros 150 min de tiempo de reacción se enfría la disolución de polímero a 50°C y se diluye con 244 g de acetato de n-butilo para la reducción de la viscosidad. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización se enfría la dispersión a temperatura ambiente.

**Ejemplo 10**

5 En un recipiente de camisa doble con termostado conectado, refrigerante de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina de tipo 5. La poliolefina se disuelve completamente a 100°C bajo agitación en el intervalo de una hora, y a continuación se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. A continuación se dosifica por medio de una bomba de dosificación una mezcla de 272 g de acrilato de n-butilo, 8 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo durante un intervalo de tiempo de 90 min. Después de otros 150 min de tiempo de reacción se enfría la disolución de polímero a 50°C y se diluye con 244 g de acetato de n-butilo para la reducción de la viscosidad. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización se enfría la dispersión a temperatura ambiente.

**Ejemplo 11**

10 En un recipiente de camisa doble con termostado conectado, refrigerante de reflujo, agitador de palas y termómetro interno se disponen 316 g de acetato de n-butilo y 120 g de poliolefina de tipo 5. La poliolefina se disuelve completamente a 100°C bajo agitación en el intervalo de una hora, y a continuación se mezcla con 1,46 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo. A continuación se dosifica por medio de una bomba de dosificación una mezcla de 272 g de metacrilato de n-butilo, 8 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 4,25 g de per-2-etilhexanoato de t-butilo durante un intervalo de tiempo de 90 min.

15 Después de otros 150 min de tiempo de reacción se enfría la disolución de polímero a 50°C y se diluye con 244 g de acetato de n-butilo para la reducción de la viscosidad. Después de otros 60 min de agitación para la homogeneización se enfría la dispersión a temperatura ambiente.

Resultados de la síntesis de ejemplos

Nº de ensayo	$\eta_{190^\circ\text{C}}$	Contenido en producto sólido	Aspecto	Poliolefina / Poli(met)acrilato
	[mPa*s]	Gew-%		
6	3500	36,2	blanco, disperso	40/60
7	1600	40,2	blanco, disperso	30/70
8	360	40,4	blanco, disperso	30/70
9	2300	40,6	blanco, disperso	30/70
10	180	40,6	blanco, disperso	30/70
11	6800	39,8	blanco, disperso	30/70

20 Por medio de estos resultados se puede mostrar que se encontraron viscosidades sorprendentemente reducidas. También con este contenido en producto sólido de aproximadamente 40 % y una proporción de poliolefina en el cuerpo sólido de 30 % en peso, o bien 40 % en peso, las disoluciones, o bien dispersiones, tienen una buena elaborabilidad y presentan en su totalidad una separación de fases nula o apenas reducida. Únicamente el Ejemplo 25 8 mostraba una separación de fases reducida en una fase líquida clara y una fase líquida blanca dispersa tras un almacenamiento de siete días. No obstante, la muestra se pudo redispersar fácilmente de nuevo mediante vibración o agitación. De este modo, las dispersiones de polímero según la invención presentan una estabilidad al almacenaje sorprendentemente buena.

Valoración óptica de las películas tras ensayo de desprendimiento Tesa y control de corte reticular

Ejemplo	Valoración óptica	
	Ensayo de desprendimiento Tesa	Corte reticular
6	1	3
7	1	3
9	0	2

30 Mediante estos ensayos se pudo mostrar que los agentes aglutinantes según la invención muestran una adherencia suficiente sobre láminas de PP y se pueden emplear como imprimadores para otros revestimientos. Un revestimiento de las capas de imprimador según la invención con una capa de esmalte adicional, por ejemplo a base de metacrilato, como DEGALAN LP 64/12 de la firma Evonik, no conducirá a una modificación de resultados como se esperaba.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas, que contiene una dispersión o disolución filmógena, caracterizada por que está contenido un tipo de polímero A, una poliolefina o una mezcla de poliolefinas, está  
5 contenido un tipo de polímero B, un homo- o/y copolímero de (met)acrilato que contiene metacrilatos estándar y/o acrilatos estándar, y está contenido un tipo de polímero AB, un copolímero de injerto del tipo de polímero A y del tipo de polímero B, por que la dispersión o disolución filmógena está exenta de halógenos y exenta de ácido, significando exento de ácido como máximo 70 mmoles de grupos ácido / 1 g de polímero, y significando exento de halógeno como máximo 10 mmoles de átomos de halógeno / 1 kg de polímero, y por que la cantidad de tipo de polímero A se  
10 sitúa entre 5 % en peso y 60 % en peso, por que la cantidad de tipo de polímero B se sitúa entre 5 % en peso y 70 % en peso, y por que la cantidad de tipo de polímero AB se sitúa entre 5 % en peso y 70 % en peso, referido a la masa total de los tipos de polímero A, B y AB.
- 2.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según la reivindicación 1, caracterizado por que el tipo de polímero B y el tipo de polímero AB presentan grupos sililo.
- 15 3.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la proporción másica de la suma de tipos de polímero A, B y AB respecto a la masa de disolvente o de mezcla de disolventes se sitúa entre 3:1 y 1:3, preferentemente entre 2:1 y 1:2.
- 4.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según la reivindicación 3, caracterizado por que el disolvente, o bien la mezcla de disolventes, no contiene compuestos aromáticos.
- 20 5.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, en el caso del tipo de polímero A, se trata de un polipropileno atáctico, poli-1-buteno atáctico y/o co- y/o terpolímero de la composición monomérica:
- 0 a 95 % en peso, preferentemente 3 a 95 % en peso de una o varias  $\alpha$ -olefinas con 4 a 20 átomos de carbono,
- 25 5 a 100 % en peso, preferentemente 5 a 97 % en peso de propeno, y
- 0 a 50 % en peso, preferentemente 0 a 20 % en peso de eteno.
- 6.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según la reivindicación 5, caracterizado por que como  $\alpha$ -olefina con 4 a 20 átomos de carbono se emplean preferentemente 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 3-metil-1-buteno, un metilpenteno, preferentemente 4-metil-1-penteno, un metilhexeno o un metilhepteno, por separado o en mezcla.
- 30 7.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, en el caso del tipo de polímero AB, se trata de un copolímero de injerto con una cadena principal de poliolefina y cadenas laterales de poli(met)acrilato.
- 35 8.- Agente de imprimación para el revestimiento de poliolefinas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a una mezcla de un polímero de tipo A y un iniciador en un disolvente se dosifican monómeros que conducen al componente B, y se polimerizan.
- 9.- Procedimiento para la imprimación de sustratos de poliolefina, caracterizado por que se aplica un agente de imprimación como disolución según una de las reivindicaciones precedentes, y a continuación se seca la imprimación.
- 40 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que se aplica una segunda capa sobre la capa de imprimación.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que, en el caso de la segunda capa, se trata de un esmalte, un pegamento o una masa de sellado.
- 45 12.- Lámina, pieza moldeada, tubo o recubrimiento de cable, caracterizado por que se revistió según una de las reivindicaciones 9 a 11.

13.- Procedimiento para la imprimación de sustratos polares, caracterizado por que se aplica como disolución un agente de imprimación según una de las reivindicaciones 1 a 8 y a continuación se seca la imprimación, y por que se aplica una segunda capa, que está constituida predominantemente por poliolefinas, sobre la capa de imprimación.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que, en el caso de la segunda capa, se trata de un pegamento o una masa de sellado.

15.- Lámina, pieza moldeada, tubo o recubrimiento de cable, caracterizado por que se revistió según una de las reivindicaciones 13 a 14.