



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 393**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)	C08F 255/02 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)	D06M 15/21 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)	C14C 9/00 (2006.01)
B01F 17/52 (2006.01)	C08F 210/02 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 216/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06708599 .3**

96 Fecha de presentación : **02.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1856166**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **Ceras modificadas de poliolefina.**

30 Prioridad: **02.03.2005 DE 10 2005 010 109**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.04.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Häring, Dietmar;**
Hauer, Bernhard;
Pfeiffer, Thomas;
Fechtenkötter, Andreas;
Larbig, Harald y
Beck, Erich

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Ceras modificadas de poliolefina.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de ceras de poliolefina que portan grupos (met)acrilato y su empleo.

10 Las ceras de poliolefina y entre ellas en particular las de polietileno son ya conocidas desde hace tiempo. En ello se trata esencialmente de polímeros hidrofóbicos lineales que en la mayoría de los casos no portan grupos funcionales. La adición de grupos funcionales a tales ceras de poliolefina es sin embargo totalmente conveniente para ajustar las propiedades deseadas.

15 Por ejemplo, una adición de grupos funcionales puede ocurrir mediante copolimerización de un comonómero, el cual porta un grupo funcional correspondiente, o mediante subsiguiente modificación de la cera de poliolefina, por ejemplo mediante polimerización injerta con monómeros que portan grupos funcionales.

20 La presente invención se refiere a un método para la producción de ceras de poliolefina que portan grupos (met)acrilato, los cuales por ejemplo deberían ser empleados para el entrelazamiento. No es posible obtenerlas mediante copolimerización o posterior injerto, puesto que los monómeros que sirven de base portarían por lo menos dos grupos capaces de polimerizar y con ello entrelazarían la poliolefina.

25 K. B. Ekman, J. J. Näsman y H. Sjöström describen en J. Appl. Polim. Sc., 1993 (48), 167 - 179 la modificación posterior de copolímeros de etileno-ácido acrílico con metacrilato de glicidilo, de copolímeros de etileno-metacrilato de hidroxietilo con isocianatos que exhiben dobles enlaces y de copolímeros de etileno-vinilalcohol con ácido acrílico.

30 Una desventaja de la modificación allí presentada es que, a pesar de las drásticas condiciones de reacción, (temperatura de 190 a 200°C), ella ocurre sólo con bajos rendimientos (como máximo 33% en la reacción con metacrilato de glicidilo y como máximo 13% en la reacción con ácido acrílico). A tales temperaturas altas de reacción sin embargo existe el peligro de que los grupos acrilato polimericen o por lo menos conduzcan a productos fuertemente coloreados.

35 EP 479611 A1 describe la producción de copolímeros de etileno entreenlazables. De manera explícita se manifiesta en el ejemplo 1 la esterificación de un copolímero eteno-metacrilato de hidroxietilo con ácido acrílico. La esterificación ocurre sin catalizador a 180°C.

Sin embargo, a tales temperaturas altas de reacción existe el peligro de que los grupos acrilato polimericen o por lo menos conduzcan a productos fuertemente coloreados.

40 WO 02/85963 describe la posibilidad de modificar poliolefinas con determinadas entalpías de fusión mediante el injerto con derivados de ácidos carboxílicos α , β -insaturados.

45 Dentro de largas listas se describen entre otros un método de modificación por injerto con anhídrido maleico o acrilato de hidroxialquilo. En los ejemplos se hace manifestación explícita sin embargo solamente de una modificación por injerto con anhídrido maleico, donde en una etapa subsiguiente se abre el anhídrido con acrilato de hidroxialquilo.

50 Esto tiene como consecuencia dos desventajas, primero la modificación exige en dos etapas; resultante de la poliolefina, en primer lugar la reacción de injerto con anhídrido maleico y después la apertura del anhídrido con acrilato de hidroxialquilo, y segundo después de la reacción del anhídrido con el acrilato de hidroxialquilo un grupo carboxilato del anhídrido permanece no modificado y representa un grupo hidrofílico. Sin embargo, puesto que en las ceras de poliolefina la mayoría de las veces son deseables propiedades hidrofóbicas, un grupo hidrofílico obligatoriamente resultante perjudica las propiedades hidrofóbicas del producto a las que se aspira.

55 La producción de ésteres de ácido (met)acrílico ocurre la mayoría de las veces mediante esterificación catalizada por ácido o por base de ácido (met)acrílico o transesterificación de otros ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes.

En la transesterificación catalizada por bases o en otras síntesis se forman frecuentemente complejos y a veces mezcla de productos coloreados. Para la eliminación de colores y reactantes que no reaccionaron tienen que reacondicionarse las mezclas de productos mediante costosos lavados alcalinos.

60 Se conoce la producción de ésteres de ácido (met)acrílico mediante una esterificación o transesterificación enzimática.

65 Kumar y Gross describen en J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 1850-1851 la reacción catalizada por lipasas de azúcares protegidos con isopropilideno, mediante reacción con metacrilato de vinilo. Se alcanza una reacción completa mediante el reactante especial metacrilato de vinilo, puesto que se retira como acetaldehído el vinilalcohol liberado del equilibrio de reacción. En este método es una desventaja que el metacrilato de vinilo como monómero especial (acrilato activado), es costoso y está disponible en forma comercial sólo en pequeñas cantidades.

ES 2 337 393 T3

A. T. J. W. de Goede *et al.* describen en Biocatalysis, 1994, 9, 145 - 155 la transesterificación de α -O-octil-glucósido con acrilato de etilo hasta dar 6-O-acriléster en presencia de lipasas. Es una desventaja de este método que es está restringido a glucósidos y enlaces glicosídicos y reacciona de manera sensible a la influencia estérica en el glucósido.

Además se obtuvieron productos con alta adición de acrilato debido a las reacciones secundarias no selectivas.

EP-A1 999 229 describe la esterificación y transesterificación enzimáticas de polioxialquilenos con ácido (met)acrílico y ésteres del ácido (met)acrílico.

A partir de la WO 03/042227 se conoce la esterificación catalizada por lipasas de acrilatos de alquilo con azúcares.

Hajjar *et al.* describen en Biotechnol. Lett. 1990, 12, 825-830 la esterificación enzimática de alcanodiolos cíclicos y de cadena abierta con acrilato de etilo con una lipasa de *Chromobacterium viscosum*. Las reacciones tienen lugar en un exceso de 18 veces molar del acrilato de alquilo respecto al diol en un sistema libre de solvente. Se forman mezclas de mono- y diacrilatos.

WO 2004/42069 describe la esterificación y transesterificación enzimáticas de poliácridatos que portan grupos hidroxilo con ácido (met)acrílico o ésteres de ácido (met)acrílico.

Sin embargo, en comparación con las ceras de poliolefina, los poliácridatos representan polímeros fuertemente hidrofílicos de manera que no puede esperarse que tal reacción enzimática sobre polímeros hidrofílicos pudiera ser transferible sin más sobre polímeros hidrofóbicos puesto que las enzimas exhiben una muy alta especificidad de sustrato como también enantioselectividad, regioselectividad o quimioselectividad.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición un método con el cual las ceras de poliolefina con grupos polimerizables pudieran ser modificadas en altos rendimientos y altas selectividades. La síntesis debería transcurrir bajo condiciones suaves, de manera que resultaran productos con un bajo número de color y alta pureza. Además, debería renunciarse al empleo de derivados activados de ácido (met)acrílico, como por ejemplo monooxima o (met)acrilato de vinilo.

Se logró el objetivo mediante un método para la producción de ceras de poliolefina que tienen (met)acrilato, que contienen como componentes estructurales formales copolimerizados

- a) 75 a 99,9% molar de por lo menos una α -olefina de la fórmula (I),



donde R^1 significa hidrógeno o dado el caso alquilo C_1 - C_{18} interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos,

- b1) 0,1 a 15% molar de por lo menos un (met)acrilato de alquenoiloxialquilo y/o (met)acrilato de aliloxialquilo y/o

- b2) 0,1 a 25% molar de por lo menos un (met)acrilato de (met)acrilolioxialquilo y/o metacrilamida de (met)acrilolioxialquilo así como

- c) dado el caso 0 a 25% molar de por lo menos uno monómero diferente de a), b1) y b2) que porta por lo menos un grupo funcional, en cada caso en forma copolimerizada,

que abarca las siguientes etapas:

- (1) producción de una cera de poliolefina mediante copolimerización de

A) por lo menos una olefina de la fórmula (I),

B1) por lo menos un hidroxialquilalqueniléter y/o hidroxialquilaliléter y/o

B2) por lo menos un (met)acrilato de hidroxialquilo y/o hidroxialquil (met)acrilamida así como

C) dado el caso por lo menos un monómero diferente de A), B1) y B2) que porta por lo menos un grupo funcional,

- (2) dado el caso purificación de la cera de poliolefina obtenida,

(3) esterificación de la cera de poliolefina obtenida en (1) o (2) con ácido (met)acrílico y/o transesterificación con ésteres de ácido metacrílico,

(4) dado el caso, purificación de la cera de poliolefina que tiene metacrilato obtenida,

en las que se ejecuta la esterificación o transesterificación en presencia de por lo menos una enzima.

En ello, "Formal" significa que los respectivos comonómeros, en particular los dos monómeros b1) y b2) que portan grupos polimerizables, no necesariamente se emplean en la copolimerización en la forma indicada, sino que mediante abstracción conceptual son incorporados imaginariamente en el copolímero. Esto significa, en particular en los monómeros b1) y b2), que solamente uno de los dos grupos polimerizables es efectivamente incorporado en el copolímero, y el otro grupo polimerizable y permanece obtenido inalterado, donde el caso del monómero b1) el grupo polimerizables (met)acrilato permanece inalterado.

La solución aparentemente sencilla, de emplear un compuesto con dos grupos polimerizables como comonómeros había conducido al entrelazamiento y con ello a un fuerte construcción de masa molar.

Con ayuda del método acorde con la invención es posible la producción de ceras de poliolefina que tienen (met)acrilato en buen rendimiento químico y temporo- espacial y bajo condiciones suaves con buen número de color y mediante el empleo de materiales de partida sencillos, a saber ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico.

No es necesario el empleo de derivados activados de ácido metacrílico, como por ejemplo (met)acrilato de vinilo.

En este escrito, ácido (met)acrílico representa ácido metacrílico y ácido acrílico, preferiblemente ácido acrílico.

En los monómeros a) se trata por lo menos de una α -olefina, muy particularmente preferido de etileno. Son ejemplos de α -olefina aquellos de la fórmula (I)

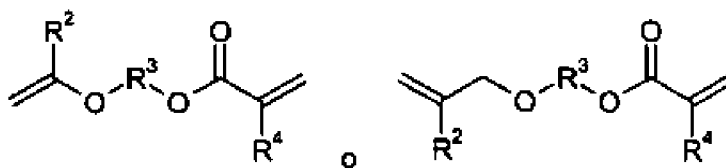


donde R^1 representa hidrógeno o dado el caso significa alquilo C_1 - C_{18} interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, preferiblemente hidrógeno o alquilo C_1 a C_4 , en particular preferiblemente hidrógeno.

Son α -olefinas preferidas etileno, propileno, 1-buteno, iso-buteno, 1-penten, 1-hexeno y 1-octeno, preferiblemente etileno, propileno, iso-buteno, particularmente preferido etileno o propileno, muy particularmente preferido etileno.

En los monómeros b1) se trata por lo menos de un (met)acrilato de alqueniloxialquilo y/o metacrilato de aliloxialquilo, preferiblemente por lo menos de un metacrilato de alqueniloxialquilo.

Éstos son por ejemplo aquellos de la fórmula (II)



donde,

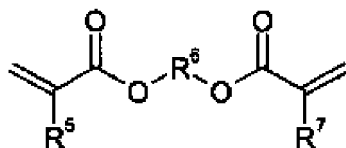
R^2 y R^4 significan independientemente uno de otro hidrógeno o metilo y

R^3 es dado el caso alquileo C_2 - C_{20} interrumpido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, cicloalquileo C_5 - C_{12} o arileno C_6 - C_{12} o alquileo C_2 a C_{20} sustituido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o uno por uno o varios grupos cicloalquilo, $-(CO)^-$, $-O(CO)O^-$, $-(NH)(CO)O^-$, $-O(CO)(NH)^-$, $-O(CO)^-$ o $-(CO)O^-$.

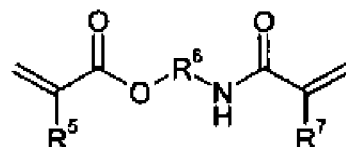
En los monómeros b2) se trata de por lo menos un (met)acrilato- o (met)acrilamida de (met)acrililoxialquilo. Preferiblemente son metacrilatos de (met)acrililoxialquilo.

ES 2 337 393 T3

Son ejemplos de metacrilato de (met)acrililoiloxialquilo aquellos de la fórmula (III)



y de (met)acrilamidas de (met)acrililoiloxialquilo aquellos de la fórmula (IIIa)



donde,

R^5 y R^7 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo y

R^6 es dado el caso alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, cicloalquileo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o arileno $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos cicloalquilo, $-(\text{CO})-$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$, $-(\text{NH})(\text{CO})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CO})(\text{NH})-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ o $-(\text{CO})\text{O}-$.

Monómero c) dado el caso por lo menos un monómero que porta por lo menos un grupo funcional diferente de a), b1) y b2.

En esto, son grupos funcionales aquellos grupos de átomos que contienen átomos diferentes de carbono o hidrógeno. Ejemplo de ello son hidroxilo-, amino mono-, disustituido o no sustituido, mercapto-, éter-, carboxilo, ácido sulfónico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, carboxamida, ésteres de ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, ésteres de ácido sulfónico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfónico o grupos nitrilo. Se prefieren grupos hidroxilo-, amino-, éter-, carboxilo y ésteres de ácido carbónico, se prefieren particularmente grupos éter, carboxilo y ésteres de ácido carboxílico.

Como monómeros c) se mencionan por ejemplo metacrilatos de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquilo, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, vinilésteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono y ácidos carboxílicos α , β -insaturados y sus anhídridos.

Como alquilésteres de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferiblemente metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y 2-acrilato de etilhexilo.

Son en particular adecuadas también mezclas de los alquilésteres del ácido (met)acrílico.

Vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son preferiblemente laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y acetato de vinilo.

Ácidos carboxílicos α , β -insaturados y sus anhídridos pueden por ejemplo ser ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, preferiblemente ácido acrílico.

Son ejemplos de nitrilos acrílico nitrilo y metacrilnitrilo.

Son vinilésteres adecuados por ejemplo vinilmetiléter, vinilisobutiléter, vinilhexiléter y viniloctiléter.

Además, son utilizables N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona así como N-vinilcaprolactama.

En las definiciones dadas arriba, alquileo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, significan por ejemplo 1,1-etileno, 1,2-etileno, 1,1-propileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,1-butileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,4-butileno,

alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos abarca adicionalmente metileno,

ES 2 337 393 T3

cicloalquileo C_5-C_{12} dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos significan por ejemplo ciclopropileno, ciclopentileno, ciclohexileno, ciclooctileno, ciclododecileno,

dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, interrumpido por uno o
 5 varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o uno o varios grupos cicloalquilo, $-(CO)-$, $-O(CO)O-$, $-(NH)(CO)O-$, $-O(CO)(NH)-$, $-O(CO)-$ o $-(CO)O$ significan por ejemplo 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 3,6,9-trioxa-1,11-undecileno, 4-oxa-1,7-heptileno, 4,8-dioxa-1,11-undecileno, 4,8,12-trioxa-1,15-pentadecileno, 5-oxa-1,9-nonileno, 5,10-dioxa-1,14-tetradecileno, 3-oxa-2,5-dimetil-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-2,5,8-trimetil-1,8-octileno, 3-oxa-1,4-dimetil-1,5-pentileno y 3,6-dioxa-1,4,7-trimetil-1,8-octileno,
 10 no,

arileno C_6-C_{12} dado el caso sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, significan por ejemplo 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, toluileno o xilileno y

alquilo C_1-C_{18} o dado el caso alquilo $C_2 - C_{18}$ interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no, significan por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α , α -dimetilbencilo, benzhidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxycarbonetilo, 2-etoxycarboniletilo, 2-butoxycarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxycarbonil)-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoxietilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxi-etilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluormetilo, 1,1-dimetil-2-cloro-etilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo, y preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α , α -dimetilbencilo, benzhidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluormetilo, 1,1-dimetil-2-cloroetil y 2,2,2-trifluoretilo.
 25
 30

Son ejemplos de R^1 hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo y n-dodecilo. Se prefieren hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo, se prefieren particularmente metilo, etilo, n-butilo y n-hexilo, y muy particularmente se prefiere metilo.
 35

Son ejemplos de R^2 hidrógeno y metilo, preferiblemente hidrógeno.

Son ejemplos de R^3 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decilo, 1,12-dodecileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,4-butileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 3,6,9-trioxa-1,11-undecileno, 4-oxa-1,7-heptileno, 4,8-dioxa-1,11-undecileno, 4,8,12-trioxa-1,15-pentadecileno, 5-oxa-1,9-nonileno, 5,10-dioxa-1,14-tetradecileno, 3-oxa-2,5-dimetil-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-2,5,8-trimetil-1,8-octileno, 3-oxa-1,4-dimetil-1,5-pentileno y 3,6-dioxa-1,4,7-trimetil-1,8-octileno, 1,2- o 1,3-ciclopentileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, ciclooctileno o ciclododecileno.
 40
 45

Son ejemplos de R^4 hidrógeno y metilo, preferiblemente hidrógeno.

Son ejemplos de R^5 hidrógeno y metilo, preferiblemente hidrógeno.

Son ejemplos de R^6 metileno, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1,6-hexileno, 1,8-octileno, 1,10-decilo, 1,12-dodecileno, 2-metil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 2,2-dimetil-1,4-butileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-1,8-octileno, 3,6,9-trioxa-1,11-undecileno, 4-oxa-1,7-heptileno, 4,8-dioxa-1,11-undecileno, 4,8,12-trioxa-1,15-pentadecileno, 5-oxa-1,9-nonileno, 5,10-dioxa-1,14-tetradecileno, 3-oxa-2,5-dimetil-1,5-pentileno, 3,6-dioxa-2,5,8-trimetil-1,8-octileno, 3-oxa-1,4-dimetil-1,5-pentileno y 3,6-dioxa-1,4,7-trimetil-1,8-octileno, 1,2- o 1,3-ciclopentileno, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexileno, ciclooctileno o ciclododecileno.
 50
 55

Son ejemplos de R^7 hidrógeno y metilo, preferiblemente hidrógeno.

Son monómeros b1) preferidos (met)acrilato de 2-viniloxi etilo, (met)-acrilato de 4-viniloxi butilo, (met)acrilato de 6-viniloxihexil, (met)acrilato de 2-(aliloxi)-etilo, mono(met)acrilato de polietilenoglicolmonoaliléter, se prefiere particularmente (met)acrilato de 4-viniloxi butilo.
 60

Son monómeros b2) preferidos (met)acrilato de 2-(met)acriloililetilo, (met)acrilato de 4-(met)acriloililbutilo, (met)acrilato de 6-(met)acriloililhexilo, (met)-acrilato de 8-(met)acriloililoctilo, (met)acrilato de 10-(met)acriloilildecilo, (met)acrilato de 12-(met)acriloilil dodecilo, (met)acrilato de 2-(met)acriloililpropilo, di(met)acrilato de polipropilenoglicol, di(met)acrilato de polietilenoglicol, N-(met)acriloililmetil (met)acrilamida.
 65

ES 2 337 393 T3

Las ceras de poliolefina acordes con la invención que contienen b1) están compuestas como sigue (en% molar):

- a) 75 a 99,9, preferiblemente 80 a 99,5, particularmente preferido 85 a 99% molar,
- b1) 0,1 a 15, preferiblemente 0,5 a 15, particularmente preferido 1 a 15% molar,
- c) 0 a 25, preferiblemente 0 a 15, particularmente preferido 0 a 10, muy particularmente preferido 0 a 5 en particular 0% molar, con la condición de que la suma dé 100% molar.

Las ceras de poliolefina producibles acordes con la invención que contienen b2) están compuestas como sigue (en% molar):

- a) 75 a 99,9, preferiblemente 80 a 99,5, particularmente preferido 85 a 99% molar,
- b2) 0,1 a 25, preferiblemente 0,5 a 20, particularmente preferido 1 a 15% molar,
- c) 0 a 25, preferiblemente 0 a 15, particularmente preferido 0 a 10, muy particularmente preferido 0 a 5 y en particular 0% molar, con la condición de que la suma dé 100% molar.

Las ceras de poliolefina producibles de acuerdo con la invención pueden contener tanto b1) como también b2) en las cantidades mencionadas arriba.

El peso molecular promedio M_n de las ceras de poliolefina producibles de acuerdo con la invención asciende hasta 20.000, preferiblemente hasta 18.000 y particularmente preferido hasta 15.000 g/mol.

El método acorde con la invención para la producción de las ceras de poliolefina abarca las siguientes etapas:

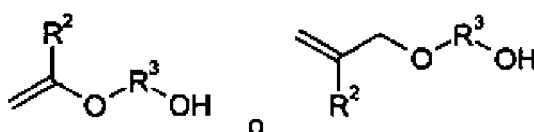
- (1) Producción de una cera de poliolefina mediante la copolimerización de
 - A) por lo menos una olefina de la fórmula (I),
 - B1) por lo menos un hidroxialquilalqueniléter y/o hidroxialquilaliléter y/o
 - B2) por lo menos un (met)acrilato de hidroxialquilo y/o hidroxialquil(met)acrilamida así como
 - C) dado el caso por lo menos un monómeros que porta por lo menos un grupo funcional diferente de A), B1) y B2),
- (2) dado el caso, purificación de la cera de poliolefina obtenida,
- (3) esterificación de la cera de poliolefina obtenida a partir de (1) o (2) obtenida con ácido (met)acrílico y/o transesterificación con éster de ácido metacrílico en presencia de por lo menos una enzima,
- (4) dado el caso purificación de la cera de poliolefina obtenida que tiene (met)acrilato.

Los monómeros A) son iguales a los descritos arriba como monómeros a).

Los monómeros C) pueden ser iguales a los descritos arriba como monómeros c).

En los monómeros B1) se trata de por lo menos un hidroxialquilalqueniléter o hidroxialquilaliléter, preferiblemente de por lo menos un hidroxialquilalqueniléter.

Éstos son por ejemplo los de la fórmula (IV)



donde R^2 y R^3 tienen los significados arriba mencionados.

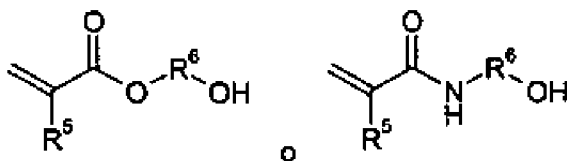
ES 2 337 393 T3

Son ejemplos de comonómeros B1) 2-hidroxietilviniléter, 2-hidroxipropilviniléter, 3-hidroxipropilviniléter, 4-hidroxibutilviniléter, 6-hidroxihexilviniléter, etilenoglicolmonoaliléter, polietilenoglicolmonoaliléter, 4-hidroxibutilaliléter, 6-hidroxihexilaliléter, dietilenoglicolmonoaliléter, propilenoglicolmonoaliléter, dipropilenoglicolmonoaliléter, 1,3-propandioldiunoaliléter, glicerindunoaliléter y trimetilolpropanmonoaliléter.

Se prefiere 4-hidroxibutilviniléter.

En los monómeros B2) se trata de por lo menos un (met)acrilato de hidroxialquilo o hidroxialquil(met)acrilamida, preferiblemente de por lo menos un metacrilato de hidroxialquilo.

Para ello son ejemplo los de la fórmula (V)



donde R^5 y R^6 tienen los significados arriba mencionados.

Son ejemplo de comonómeros B2) (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibut-1-ilo, (met)acrilato de 4-hidroxibut-1-ilo, (met)acrilato de 3-hidroxibut-1-ilo, (met)acrilato de 6-hidroxihex-1-ilo, (met)acrilato de 8-hidroxioct-1-ilo, (met)acrilato de 3-hidroxioct-2,2-dimetilpropilo, (met)acrilato de 2-etil-3-hidroxioct-1-ilo, (met)acrilato de 2,4-dietil-5-hidroxioct-1-ilo, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, mono(met)acrilato de pentaeritritol o mono(met)acrilato de glicerina, mono(met)acrilato de polipropilenoglicol, mono(met)acrilato de polietilenoglicol, N-metilolmetacrilamida (=N-(hidroximetil)-metacrilamida) así como N-(hidroximetil)metacrilamida.

Son comonómeros b2) preferidos (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibut-1-ilo y (met)acrilato de 6-hidroxihex-1-ilo, se prefieren particularmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo.

La composición de las ceras de poliolefina que contienen B1) es como sigue (en% molar):

A) 75 a 99,9, preferiblemente 80 a 99,5, particularmente preferido 85 a 99% molar,

B1) 0,1 a 15, preferiblemente 0,5 a 15, particularmente preferido 1 a 15% molar,

C) 0 a 25, preferiblemente 0 a 15, particularmente preferido 0 a 10, muy particularmente preferido 0 a 5 y en particular 0% molar, con la condición de que la suma sea 100% molar.

La composición de las ceras de poliolefina que contienen B2) es como sigue (en% molar):

A) 75 a 99,9, preferiblemente 80 a 99,5, particularmente preferido 85 a 99% molar,

B2) 0,1 a 25, preferiblemente 0,5 a 20, particularmente preferido 1 a 15% molar,

C) 0 a 25, preferiblemente 0 a 15, particularmente preferido 0 a 10, muy particularmente preferido 0 a 5 y en particular 0% molar, con la conclusión de que la suma sea 100% molar.

En el método acorde con la invención pueden emplearse también tanto B1) como también B2) en las cantidades mencionadas arriba.

La producción de las ceras de poliolefinas ocurre por regla general como sigue:

La producción de las ceras de poliolefina según el método acorde con la invención puede ocurrir en autoclaves de alta presión con agitación o en reactores de alta presión. Se prefieren los autoclaves de alta presión con agitación. Los autoclaves de alta presión con agitación empleados para el método acorde con la invención son de por sí conocidos, se encuentra una descripción en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, guía: ceras, vol A 28, p. 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

ES 2 337 393 T3

En ello, la relación longitud: diámetro se comporta predominantemente en intervalos de 5 : 1 a 30 : 1, preferiblemente 10 : 1 a 20 : 1. Así mismo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, guía: ceras, vol. A 28, pp 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996 se encuentran los reactores de alta presión de tubos igualmente utilizables.

Para la polimerización son condiciones adecuadas de presión 500 a 4.000 bar, preferiblemente 1.500 a 2.500 bar. Las temperaturas de reacción están en el rango de 170 a 300°C, preferiblemente en el rango de 200 a 280°C.

El método acorde con la invención puede ejecutarse en presencia de un regulador. Como regulador se emplea por ejemplo hidrógeno o un aldehído alifático o una cetona alifática.

Son ejemplos formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, iso-butiraldehído, n-valeraldehído, iso-valeraldehído, acetona, etilmetilcetona, dietilcetona, iso-butilmetilcetona, ciclohexanona, ciclopentanona o ciclo-dodecanona.

Se prefiere muy particularmente el empleo de propionaldehído o etilmetilcetona como regulador.

Otros reguladores muy bien adecuados los compuestos alquilaromáticos, por ejemplo tolueno, etilbenceno o uno o varios isómeros del xileno.

Otros reguladores muy bien adecuados son hidrocarburos alifáticos no ramificados, como por ejemplo es adecuado el propano. Reguladores particularmente buenos son hidrocarburos alifáticos ramificados con átomos de H terciarios, por ejemplo isobutano, isopentano, isooctano o isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano). Muy particularmente adecuado es isododecano.

La cantidad de regulador empleado corresponde a las cantidades comunes para el método de polimerización de alta presión.

Para la polimerización por radicales puede emplearse como iniciador los iniciadores comunes por radicales, como por ejemplo peróxidos orgánicos, oxígeno o compuestos azo. También son adecuadas mezclas de varios iniciadores por radicales.

Se emplean como iniciadores por radicales uno o varios peróxidos, elegidos de entre las sustancias obtenibles comercialmente peróxido de didecanoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, peroxi-2-etilhexanoato de tert.-amilo, peroxipivalato de tert.-amilo, peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de tert.-butilo, peroxidietilacetato de tert.butilo, peroxidietilisobutirato de tert.butilo, 1,4-di(tert.-butilperoxicarbo)-ciclohexano como mezcla de isómeros, perisononanoato de tert.-butilo, 1,1-di-(tert.-butil-peroxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(tert.-butilperoxi)-ciclohexano, peróxido de metil-isobutilcetona, peroxiisopropilcarbonato de tert.-butilo, 2,2-di-tert.-butilperoxibutano o peroxacetato de tert.-butilo; peroxibenzoato de tert.-butilo, peróxido de di-tert.-amilo, peróxido de dicumilo, los isómeros di-(tert.-butilperoxiisopropil)bencenos, 2,5-dimetil-2,5-di-tert.-butilperoxihexano, peróxido de tert.-butilcumilo, peróxido de 2,5-dimetil-2,5-di(tert.-butilperoxi)-hex-3-in, di-tert.-butilo, monohidroperóxido de 1,3-dii-sopropilo, hidroperóxido de cumeno o hidro peróxido de tert.-butilo; o cetonperóxidos dímeros o trímeros.

Cetonperóxidos dímeros o trímeros así como métodos para su producción son conocidos a partir de la EP-A 0 813 550.

Como peróxidos son particularmente adecuados peróxido de di-tert.-butilo, peroxipivalato de tert.-butilo, peroxipivalato de tert.-amilo, peroxiisononanoato de tert.-butilo o peróxido de dibenzoilo o mezclas de ellos. Como compuesto azo se menciona ventajosamente azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Los iniciadores de radicales son dosificados en cantidades usuales para las polimerizaciones.

Preferiblemente, el método acorde con la invención es ejecutado en presencia de solventes, donde aceites minerales y otros solventes, los cuales están presentes en pequeñas proporciones en el método acorde con la invención y fueron empleados por ejemplo para flegmatizar el o los iniciadores de radicales, son válidos en el sentido de la presente invención como solventes para el método acorde con la invención. Otros solventes son por ejemplo solventes aromáticos. Son hidrocarburos aromáticos particularmente preferidos tolueno, isómeros de xileno así como etilbenceno.

Se prefieren hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo) alifáticos, alquilésteres de alcanos ácidos, alquilésteres alcoxilados de alcanos ácidos y sus mezclas.

Se prefieren particularmente benceno y naftaleno con uno o varios grupos alquilo, alquilésteres de alcanos ácidos y alquilésteres alcoxilados de alcanos ácidos así como sus mezclas.

Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren particularmente aquellos pueden incluir predominantemente hidrocarburos aromáticos C₇- a C₁₄ y un rango de ebullición de 110 a 300°C, siendo particularmente preferidos tolueno, o-, m- o p-Xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftaleno y las mezclas que los contienen.

ES 2 337 393 T3

Son ejemplos de ello las marcas Solvesso® de la compañía ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (CASNr. 64742-95-6, predominantemente aromáticos C₉ y C₁₀, rango de ebullición de aproximadamente 154 - 178°C), 150 (rango de ebullición de aproximadamente 182 - 207°C) y 200 (CAS-Nr. 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® de la compañía Shell. Mezclas de hidrocarburos a partir de parafinas, ciclo parafinas y aromáticos también están disponibles en el comercio bajo la denominación Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, rango de ebullición de aproximadamente 158 - 198°C o Kristallöl 60: CAS-Nr. 64742-82-1), gasolina diluyente (así mismo por ejemplo CAS-Nr. 64742-82-1) o nafta solvente (ligera: punto de ebullición aproximadamente 155 - 180°C, pesada: rango de ebullición aproximadamente 225 - 300°C.). Por regla general el contenido de aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos asciende a más del 90% en peso, preferiblemente más del 95, particularmente preferido más del 98 y de modo muy particularmente preferido más del 99% en peso. Puede ser sensato emplear mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido en naftaleno.

Comúnmente, se dosifican los monómeros conjuntamente o por separado. Comúnmente, la relación de cantidades en la dosificación no corresponde de manera exacta a la relación de elementos monoméricos en las ceras de poliolefina acordes con la invención, porque los hidroxialquilalqueniléteres y -(met)acrilatos B1) y B2) por regla general son introducidos más fácil y rápidamente en las ceras de poliolefina comparado con las olefinas, especialmente etileno.

Las ceras de poliolefina obtenibles de acuerdo con la invención se dispersan de manera excelente; en particular se emulsifican particularmente bien en el estado fundido. De allí que un objetivo de la presente invención son las dispersiones, en particular dispersiones acuosas que contienen las ceras de poliolefina acordes con la invención.

La purificación (2) de las ceras de poliolefina así obtenidas a partir de la etapa (1) es opcional y puede ocurrir dado el caso, en lo que se lavan las ceras con solvente y a continuación se separan por filtración o centrifugación.

Para la eliminación de los monómeros que no reaccionaron puede ser también razonable una destilación al vacío o separación por arrastre con vapor. Por ejemplo para ello se separan en una primera etapa mediante destilación la cantidad principal de los monómeros y a continuación el resto de los monómeros mediante arrastre con vapor con un gas inerte bajo las condiciones de reacción, preferiblemente un gas que contiene oxígeno, particularmente preferido aire o una mezcla aire-nitrógeno, o también con dióxido de carbono o vapor de agua.

Por regla general no es indispensable una purificación y preferiblemente no es llevada a cabo.

La purificación (4) de las ceras de poliolefina que contienen (met)acrilato así obtenidas a partir de la etapa (3), es opcional y puede dado el caso ocurrir, en lo que el ácido (met)acrílico que no reaccionó es lavado con soluciones acuosas, dado el caso débilmente básicas, y a continuación separado por filtración, centrifugación o separación de fases.

Para la eliminación del ácido (met)acrílico o ésteres del ácido (met)acrílico que no reaccionaron puede ser también razonable una destilación al vacío o arrastre con vapor. Para ello, por ejemplo se separan en una primera etapa la cantidad principal de los monómeros por destilación, y a continuación se separa el resto de los monómeros mediante arrastre con vapor con un gas inerte bajo las condiciones de reacción, preferiblemente un gas que contiene oxígeno, particularmente preferido mezclas de aire o aire-nitrógeno, o también con dióxido de carbono o vapor de agua.

Por regla general es razonable una purificación y preferiblemente es llevada a cabo.

Sin embargo, puede ser razonable dejar en la mezcla de reacción el ácido (met)acrílico o ésteres de ácido (met)acrílico que no reaccionaron puesto que éstos, dependiendo de la aplicación planificada, pueden actuar en las subsiguientes polimerizaciones como diluyentes de reactivo (ver abajo).

La temperatura en una destilación o arrastre con vapor está por regla general en 80 - 160, preferiblemente 90 - 150 y particularmente preferido 90 - 120°C, la presión es la correspondiente a una destilación 20 - 500, preferiblemente 50 - 300 y particularmente preferido 80 - 150 mbar. La mayoría de las veces un arrastre con vapor es llevado a cabo a presión normal. Dado el caso, el proceso de destilación puede ser apoyado mediante el paso de una corriente de gas esencialmente inerte bajo las condiciones de reacción, como se describió arriba (arrastre con vapor), como por ejemplo nitrógeno, pero también un gas que contenga oxígeno, como por ejemplo aire o mezcla de nitrógeno, en particular aquellos con un contenido de oxígeno de 0,1 hasta 15% en volumen, preferiblemente de 0,5 hasta 10% en volumen y muy particularmente preferido aquellas mezclas de aire-nitrógeno con un contenido de oxígeno de 1 a 5% en volumen. Preferiblemente se combina la alimentación del gas de lavado acorde con la invención con el proceso de arrastre con vapor.

La esterificación o transesterificación en la etapa de reacción (3) es ejecutada en presencia de una enzima.

En la etapa de reacción (3) ocurre la esterificación con ácido (met)acrílico o preferiblemente la transesterificación de las ceras de poliolefinas que portan grupos hidroxialquilo con por lo menos un, preferiblemente un (met)acrilato (D) en presencia de al menos una, preferiblemente una enzima (E) que catalizan la esterificación o transesterificación.

Los compuestos (D) pueden ser ácido (met)acrílico o ésteres de ácido (met)acrílico con un alcohol saturado, preferiblemente ésteres saturados de alquilo C₁ - C₁₀ o de cicloalquilo C₃ - C₁₂ del ácido metacrílico, particularmente preferido ésteres de alquilo C₁ - C₄ saturado del ácido (met)acrílico.

ES 2 337 393 T3

En el marco de este escrito, saturado significa compuestos sin enlaces C-C polivalentes (aparte naturalmente del doble enlace C=C en las unidades (met)acrilo).

Son ejemplos de compuestos (D) los (met)acrilatos de metilo, -etilo, -n-butilo, -iso-butilo, n-octilo y -2-etilhexilo, di- y -mono-(met)acrilatos de 1,2-etilenglicol, di- y -mono(met)acrilatos de 1,4-butanodiol, di- y -mono-(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Se prefieren particularmente los (met)acrilatos de metilo, -etilo, -n-butilo y -2-etilhexilo y se prefiere muy particularmente los metacrilatos de metilo, -etilo y -n-butilo.

En cuanto los alcoholes mencionados sean ópticamente activos, se emplean preferiblemente en forma racémica o como mezcla de diastereoisómeros, sin embargo también es posible usarlos como enantiómeros puros o bien diastereoisómeros o como mezcla de enantiómeros.

La esterificación o la transesterificación enzimática con (met)acrilato ocurren en general a 0 a 100°C, preferiblemente 20 a 80°C, particularmente preferido 20 a 70°C, muy particularmente preferido 20 a 60°C.

Enzimas (E) acordes con la invención utilizables son elegidas por ejemplo de entre hidrolasas (E.C. 3.-.-.-), y entre éstas particularmente entre las esterasas (E.C. 3.1.-.-), lipasas (E.C. 3.1.1.3), glicosilasas (E.C. 3.2.-.-) y proteasas (E.C. 3.4.-.-) en forma libre o inmovilizadas química o físicamente sobre un soporte, preferiblemente lipasas, esterasas o proteasas y particularmente preferido esterasas (E.C. 3.1.-.-). Se prefieren muy particularmente Novozime 435 (lipasa de *Candida antarctica* B) o lipasa de *Alcaligenes* sp., *Aspergillus* sp., *Mucor* sp., *Penicillium* sp., *Geotricum* sp., *Rhizopus* sp., *Burkholderia* sp., *Candida* sp., *Pseudomonas* sp., *Thermomices* sp. o páncreas de cerdo, en particular se prefieren las lipasas de *Candida antarctica* B o de *Burkholderia* sp.

Por regla general el contenido de enzima empleada en el medio de reacción esta en el rango de aproximadamente 0,1 a 10% en peso, referido a la cera de poliolefina que porta grupos hidroxialquilo.

El tiempo de reacción depende entre otros de la temperatura, de las cantidades empleadas y de la actividad del catalizador enzimático y rendimiento exigido así como del tipo de ceras de poliolefina que portan grupos hidroxialquilo. Preferiblemente se adapta el tiempo de reacción de manera que el rendimiento de las funciones hidroxilo que no reaccionaron, presentes en las ceras de poliolefina que portan grupos hidroxialquilo, es de por lo menos 70%, preferiblemente por lo menos 80, particularmente preferido por lo menos 90, muy particularmente preferido por lo menos 95%, en particular por lo menos 97% y especialmente por lo menos 98%. Por regla general para ello son suficientes 1 a 72 horas, preferiblemente 3 a 36 y particularmente preferido 3 a 24 horas.

En una forma alternativa de operar de la invención, las funciones hidroxilo contenidas en las ceras de poliolefina que portan grupos hidroxialquilo reaccionan solo parcialmente, preferiblemente hasta 10 a 80%, preferiblemente hasta 15 a 70%, particularmente preferido hasta 20 a 60%, muy particularmente preferido hasta 25 a 55%, en particular hasta 30 a 50% y especialmente hasta 40 a 50%. Tales ceras de poliolefina parcialmente esterificadas met)acrilatos, que contiene como componentes estructurales formales, copolimerizados

a) 75 a 99,9% molar de por lo menos una α -olefina de la fórmula (I),

b1) 0,1 a 15% molar de por lo menos un (met)acrilato de alqueniloxialquilo y/o (met)acrilato de aliloxialquilo así como

B1) por lo menos un hidroxialquiloalqueniléter y/o hidroxialquilaliléter y/o

b2) 0,1 a 25% molar de por lo menos un (met)acrilato de (met)acriloiloxialquilo y/o (met)acriloiloxialquil son utilizables con particular ventaja en el curado dual (ver abajo).

En tal caso se forma una cera de poliolefina que tiene ((met)acrilamida así como

B2) por lo menos un (met)acrilato de hidroxialquilo y/o hidroxialquil(met)acrilamida así como

c) dado el caso 0 a 25% molar de por lo menos un monómero que porta por lo menos un grupo funcional diferente de a), b1) y b2), en cada caso en forma copolimerizada, el cual así mismo es objetivo de la presente invención.

La relación molar de compuesto de ácido (met)acrílico (D) (referido a las unidades de (met)-acrilo) a las ceras de poliolefina que portan grupos hidroxialquilo (referida a los grupos hidroxilo) puede ser ajustada en un amplio rango, como por ejemplo en la relación 100:1 a 1:1, preferiblemente 50:1 a 1:1, particularmente preferido 20:1 a 1:1 y muy particularmente preferido 10:1 a 1:1.

ES 2 337 393 T3

La reacción puede transcurrir en solventes orgánicos o sus mezclas o sin adición de solventes. Preferiblemente no se añade ningún solvente. Por regla general, las materias de partida son en gran parte anhidras (es decir bajo 10, preferiblemente bajo 5, particularmente preferido bajo 1 y muy particularmente preferido bajo 0,5% en volumen de adición de agua).

Se conocen tales solventes orgánicos adecuados para este objeto, por ejemplo monooles terciarios, como alcoholes C₃-C₆, preferiblemente tert-butanol, tert-amilalcohol, piridina, polialquilen C₁-C₄-glicoldi -alquil C₁-C₄ éter, preferiblemente polietilenglicoldi-alquil C₁-C₄-éter, como por ejemplo 1,2-dimetoxietano, dietilenglicoldimetiléter, polietilenglicoldimetiléter 500, metil-tert.butiléter, etil-tert.butiléter, carbonato de alquilen C₁-C₄, en particular carbonato de propileno, acetatos de alquilo C₃-C₆, en particular acetato de tert.-butilo, THF, tolueno, 1,3-dioxolano, acetona, iso-butilmetilcetona, etilmetilcetona, 1,4-dioxano, tert-butilmetiléter, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, hexano, dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, acetonitrilo, así como sus mezclas de una o varias fases. Puede ser ventajoso separar el agua o alcohol nacientes mediante un heteroazeótropo binario o ternario en ebullición tan cercano como sea posible al óptimo de temperatura de la enzima empleada. El alcohol así retirado puede ser eliminado mediante separación de fases o separación por membrana.

A elección, pueden añadirse a los solventes orgánicos, solventes acuosos de manera que -dependiendo el solvente orgánico- se forman soluciones de reacción de una o varias fases. Son ejemplos de solventes acuosos, agua así como tampones acuosos, diluidos (por ejemplo 10 a 100 mM), por ejemplo con un valor de pH en el rango de aproximadamente 6 a 8, como por ejemplo tampón de fosfato de potasio o de TRIS-HCl.

La fracción de agua en la preparación de reacción esta por regla general en 0-10-% en volumen. Preferiblemente, se emplean los reactivos sin tratamiento previo (secado, dotado con agua).

Los sustratos están presentes disueltos, como materia sólida suspendida o en emulsión en el medio de reacción. Preferiblemente la concentración inicial de los reactivos está en el rango de aproximadamente 0,1 a 20 mol/l, en particular está en 0,15 a 10 mol/l o 0,2 a 5 mol/l.

La reacción puede ocurrir de manera continua, por ejemplo en un reactor de tubos o en una cascada de reactores con agitación, o de manera discontinua.

La reacción puede ser llevada a cabo en todos los reactores adecuados para el efecto. Tales reactores son conocidos por los expertos. Preferiblemente, la reacción ocurre en un reactor de vasija con agitación o un reactor de lecho fijo.

Para la mezcla con agitación de la preparación de reacción puede emplearse cualquier método. No se requieren dispositivos de agitación especiales. El medio de reacción puede ser de una o varias fases, y los reactivos están allí disueltos, suspendidos o emulsificados, dado el caso presentes junto con el tamiz molecular, y puede adicionarse el preparado de enzima para el inicio de la reacción, así como dado el caso una o varias veces en el curso de la misma. Durante la reacción se ajusta la temperatura al valor deseado y, en caso de desearse puede aumentarse o disminuirse durante el transcurso de la misma.

Si se lleva a cabo la reacción en un reactor de lecho empacado, entonces éste está preferiblemente equipado con enzimas inmovilizadas, donde se bombea la mezcla de reacción a través de una columna rellena con enzima. También es posible ejecutar la reacción en un lecho fluido, donde se emplea la enzima inmovilizada sobre un soporte. Puede bombearse la mezcla de reacción de manera continua a través de la columna, donde mediante la velocidad de flujo son controlables el tiempo de residencia y con ello el rendimiento deseado. También es posible bombear la mezcla de reacción en el ciclo a través de una columna, donde también puede separarse simultáneamente el alcohol liberado, por destilación bajo vacío.

La eliminación del agua en el caso de una esterificación o de alcoholes, los cuales son liberados en una transesterificación a partir de los metacrilatos de alquilo, ocurre en forma de por sí conocida, de manera continua o por pasos, por ejemplo mediante vacío, eliminación de azeótropo, absorción, pervaporación y difusión sobre membranas.

Para esto son adecuados preferiblemente tamices moleculares o zeolitas (por ejemplo tamaño de poro en el rango de aproximadamente 3-10 angstrom), una separación mediante destilación o con ayuda de membranas semipermeables adecuadas.

También es posible alimentar la mezcla separada del (met)acrilato de alquilo y el alcohol que le sirve de base a esta, el cual forma frecuentemente un azeótropo, directamente en una instalación para la producción del (met)acrilato de alquilo, para allí reciclarla en una esterificación con ácido (met)acrílico.

Después de terminada la reacción puede reciclarse de la mezcla de reacción obtenida de la esterificación o transesterificación sin más purificación, o purificarse en otro paso adicional en caso de ser necesario.

Por regla general, en una etapa de purificación se separa solamente de la mezcla de reacción la enzima empleada y se separa el producto de reacción del, dado el caso, solvente orgánico empleado.

ES 2 337 393 T3

Una separación de enzima ocurre por regla general por filtración, absorción, centrifugación o decantación. La enzima separada puede ser empleada a continuación para otra reacción.

5 La separación del solvente orgánico ocurre por regla general por destilación, rectificación o en productos sólidos de reacción mediante filtración.

Para la purificación adicional del producto de reacción, puede también ejecutarse una cromatografía.

10 Sin embargo, en la etapa de purificación preferiblemente se separa solamente la enzima empleada y, dado el caso, el solvente empleado.

15 Las condiciones de reacción en la esterificación o transesterificación enzimáticas son suaves. Debido a las bajas temperaturas y otras condiciones suaves se evita la formación de subproductos durante la reacción, los cuales de lo contrario por ejemplo pueden provenir de catalizadores químicos o por polimerización no deseada por radicales del (met)acrilato empleado, la cual además puede ser impedida sólo mediante adición de estabilizantes.

20 En la conducción de la reacción de acuerdo con la invención, puede añadirse al compuesto de (met)acrilato (D) aparte del estabilizante de almacenamiento ya presente, un estabilizante adicional por ejemplo hidroquinonmonometiléter, fenotiazina, fenoles, como por ejemplo 2-tert.-butil-4-metilfenol, 6-tert.-butil-2,4-dimetil-fenol o N-oxilos, como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, por ejemplo en cantidades de 50 a 2.000 ppm. De modo ventajoso se ejecuta la esterificación o transesterificación en presencia de un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire o mezclas de aire-nitrógeno.

25 Preferiblemente sin embargo en la esterificación o transesterificación enzimáticas puede renunciarse a la adición de un estabilizante.

Además, el catalizador enzimático puede ser eliminado sin problemas de producto terminado.

30 Dado al caso, si se desea se puede purificar la mezcla de reacción, por ejemplo mediante filtración, destilación, rectificación, cromatografía, tratamiento con intercambio iónico, adsorbentes, lavado neutro, ácido y/o alcalino, arrastre con vapor o cristalización.

35 El número de color de las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos obtenidas de acuerdo con la invención, es por regla general inferior a 100 AFA según DIN ISO 6271, preferiblemente inferior a 80, particularmente preferido inferior a 60, muy particularmente preferido inferior a 40 y en particular inferior a 20 AFA.

Otro objetivo de la presente invención es el empleo de las ceras de poliolefina producidas de acuerdo con la invención, como

- 40
- agentes dispersantes para pigmentos,
 - agentes deslizantes, en particular para polímeros de PVC
 - agentes opacificantes para lacas,
 - 45 - agentes superficiales para estampado
 - revestimientos para cuero,
 - 50 - revestimiento para textiles o
 - masas de revestimiento curables térmicamente y/o por radiación n.

55 Los revestimientos que contienen las ceras de poliolefina producidas de acuerdo con la invención, exhiben muy alta estabilidad al raspado, dureza, estabilidad química, agradable percepción táctil, elasticidad y/o adherencia tanto sobre sustancias hidrofílicas como también sustancias hidrofóbicas.

60 Las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos obtenibles acorde con la invención pueden ser empleadas de modo ventajoso como monómeros o comonómeros en poli(met)acrilatos o como diluyentes de reactivos en poli(met)acrilatos curables térmicamente, por radiación y/o por curado dual. Tales poli(met)acrilatos son adecuados por ejemplo como agentes ligantes en agentes de revestimiento curables térmicamente, por radiación o por curado dual así como en adhesivos, como por ejemplo adhesivos de acrilato así como en masas de sellado. Además, las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos son utilizables en poliuretanos, por ejemplo en dispersiones PU, espumas PU, adhesivos PU y revestimientos PU. Se entiende por curable térmicamente por ejemplo, sistemas de barniz 1 K y 2K, los cuales reaccionan además con reactivos entrelazantes, por ejemplo resina de melanina o derivados de isocianato.

De allí que otro objetivo de la presente inscripción es el empleo de las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos producidas según el método acorde con la invención, como diluyentes reactivos o agentes ligantes en masas

ES 2 337 393 T3

de revestimiento curables por radiación o por curado dual, preferiblemente revestimientos de cubierta, particularmente preferido en lacas claras transparentes. Evidentemente las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos producidas de acuerdo con la invención pueden ser empleadas como monómeros en polimerizaciones, dado el caso junto con otros monómeros polimerizables, por ejemplo ácido (met)acrílico, (met)acrilatos, estireno, butadieno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, 4-hidroxibutylviniléter o N-vinilformamida.

Se entiende por “curado dual” que las masas de revestimiento son curables térmicamente o con radiación actínica. En el marco de la presente invención se entiende por radiación actínica a la radiación electromagnética como luz visible, radiación UV o rayos X., en particular radiación UV y radiación corpuscular como rayos de electrones.

Son agentes ligantes curables por radiación aquellos que por medio de radiación actínica como se definió previamente, son curables en particular por medio de la radiación UV.

Un objetivo adicional de la presente inscripción son formulaciones de barnices, que contienen las ceras de poliolefina que contienen (met)acrilatos, obtenibles según el método acorde con la invención. En ello, las ceras de poliolefina que contienen (met)acrilatos pueden ser empleadas tanto en barnices de base como también en barnices de cubierta. Debido a sus propiedades particulares, como el aumento de la estabilidad al raspado y elasticidad, así como la reducción de la viscosidad, en particular en poliácilatos ramificados, un revestimiento de barniz claro curado por radiación, es su aplicación preferida en revestimientos de cubierta.

Además de las ceras de poliolefina que contienen (met)acrilatos, una masa curable por radiación acorde con la invención pueden contener los siguientes componentes:

- (G) por lo menos un compuesto polimerizable con varios grupos etilénicamente insaturados copolimerizables,
- (H) dado el caso, diluyente de reactivos
- (I) dado el caso, fotoiniciador así como
- (J) dado el caso otros aditivos típicos los barnices.

Como compuestos (G) entran en consideración grupos curables por radiación, compuestos polimerizables por radicales con varios, es decir por lo menos dos grupos copolimerizables etilénicamente insaturados.

Preferiblemente, en los compuestos (G) se trata de compuestos de viniléter o de (met)acrilato, se prefieren particularmente en cada caso los compuestos de acrilato, es decir los derivados del ácido acrílico.

Los compuestos (G) de viniléter- y (met)acrilato contienen 2 a 20, preferiblemente 2 a 10 y muy particularmente preferido 2 a 6 dobles enlaces copolimerizables etilénicamente insaturados.

Se prefieren particularmente aquéllos compuestos (G) con un contenido de dobles enlaces copolimerizables etilénicamente insaturados de 0,1 - 0,7 mol/100 g, muy particularmente preferido 0,2 - 0,6 mol/100 g.

El promedio numérico de peso molecular M_n de los compuestos (G) está, cuando no se indique de otra manera, preferiblemente por debajo de 15.000, particularmente preferido en 300 - 12.000, muy particularmente preferido en 400 a 5.000 y en particular en 500 - 3.000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como eluyente).

Como compuestos de (met)acrilato se mencionan los (met)acrilatos y en particular los acrilatos así como viniléteres de alcoholes polifuncionales, en particular aquellos que aparte de los grupos hidroxilo, no contienen otros grupos funcionales o en todo caso grupos éter. Son ejemplos de tales alcoholes por ejemplo alcoholes bifuncionales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol y sus representantes condensados mayores, como por ejemplo es dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol etc., 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, como bisfenoles etoxilados y/o propoxilados, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, alcoholes con tres o más grupos funcionales, como glicerina, trimetilolpropano, butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol y los correspondientes alcoholes alcoxilados, en particular etoxilados y/o propoxilados.

Los productos de alcoxilación son obtenibles de la manera conocida mediante reacción de los alcoholes precedentes con óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno o propileno. Preferiblemente, el grado de alcoxilación de cada grupo hidroxilo es de 0 a 10, es decir 1 mol del grupo hidroxilo puede ser alcoxilado con hasta 10 mol de óxidos de alquileo.

Se mencionan además como compuestos de (met)acrilato los (met)acrilatos de poliéster, donde se trata de los (met)acrilatos o vinil éteres de poliesteres, como (met)acrilatos de uretano, epóxido o melamina.

ES 2 337 393 T3

Los metacrilatos de uretano son por ejemplo obtenibles mediante reacción de poliisocianatos con (met)acrilatos de hidroxialquilo y, dado el caso, agentes de alargamiento de cadena como dioles, polioles, diaminas, poliaminas o ditioles o politioles.

5 Los metacrilatos de uretano tienen preferiblemente un peso molecular promedio M_n de 500 a 20.000, en particular de 750 a 10.000, particularmente preferido de 750 a 3.000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar).

10 Los metacrilatos de uretano tienen preferiblemente un contenido de 1 a 5, particularmente preferido de 2 a 4 mol de grupos metacrilato por 1.000 g de (met)acrilato de uretano.

15 Los (met)acrilatos de epóxido son obtenibles mediante reacción de epóxidos con ácido (met)acrílico. Como epóxidos entran en consideración por ejemplo olefinas epoxidadas o glicidiléteres, por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter o glicidiléteres alifáticos, como butanodioldiglicidiléter.

Los (met)acrilatos de melamina son obtenibles mediante reacción de melamina con ácido (met)acrílico o sus ésteres.

20 Los (met)acrilatos de epóxido y (met)acrilatos de melamina tienen preferiblemente un peso molecular promedio M_n de 500 a 20.000, particularmente preferido de 750 a 10.000 g/mol y muy particularmente preferido de 750 a 3.000 g/mol; el contenido de grupos (met)acrilato asciende preferiblemente a 1 a 5, particularmente preferido 2 a 4 por 1.000 g de (met)acrilato de epóxido o (met)acrilato de melamina (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como eluyente).

25 Además son adecuados los (met)acrilatos de carbonato, que contienen en promedio preferiblemente 1 a 5, en particular 2 a 4, particularmente preferido 2 a 3 grupos (met)acrilato y muy particularmente preferido 2 grupos (met)acrilato.

30 El peso molecular promedio M_n de (met)acrilato de carbonato es preferiblemente inferior a 3.000 g/mol, particularmente preferido inferior a 1.500 g/mol, en particular preferido inferior a 800 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como estándar, solvente tetrahidrofurano).

35 Los (met)acrilatos de carbonato son obtenibles de la manera más sencilla mediante transesterificación de ésteres de ácido carbónico con alcoholes polivalentes, preferiblemente divalentes, (dioles, por ejemplo hexanodiol) y subsiguiente esterificación de los grupos OH libres con ácido metacrílico o también transesterificación con (met)acrilatos como se describe por ejemplo en EP-A 92 269. Son también obtenibles mediante transesterificación de fosgeno, derivados de urea con alcoholes polivalentes, por ejemplo divalentes.

40 Como diluyente de reactivos (compuestos (H)) entran en consideración compuestos curables por radiación polimerizables por radicales o por vía catiónica con sólo un grupo etilénicamente insaturado copolimerizable.

45 Se mencionan por ejemplo (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_{20} , vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, ácidos carboxílicos α, β insaturados y sus anhídridos e hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces.

Como alquilésteres de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un radical alquilo C_1 -C, como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

50 En particular son adecuadas también mezclas de los alquilésteres de ácido (met)acrílico.

Vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y acetato de vinilo.

55 Los ácidos carboxílicos α, β insaturados y sus derivados pueden ser por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o anhídrido maleico, preferiblemente ácido acrílico.

60 Como compuestos vinilaromáticos entran por ejemplo en consideración viniltolueno, α -butil estireno, 4-n-butil estireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno.

Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Son viniléteres adecuados por ejemplo vinilmetiléter, vinilisobutiléter, vinilhexiléter y viniloctiléter.

65 Se mencionan como hidrocarburos no aromáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos, butadieno, isopreno, así como etileno, propileno e isobutileno.

Además, son utilizables N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona así como N-vinilcaprolactama.

ES 2 337 393 T3

Como fotoiniciadores (I) pueden emplearse fotoiniciadores conocidos por los expertos como por ejemplo los mencionados en "Advances in Polymer Science", volumen 14, Springer Berlin 1974 o en K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, volumen 3; Fotoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, Londres.

Entran en consideración por ejemplo mono- o bisacilfosfinóxidos Irgacure 819 (bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinóxido), como se describe por ejemplo en EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 o EP-A 615 980, por ejemplo 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfinóxido (Lucirin® TPO), fenilfosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoi, benzofenonas, hidroxiacetofenonas, ácido fenilglioxílico y sus derivados o mezcla de estos fotoiniciadores. Como ejemplos se mencionan benzofenona, acetofenona, acetonaftoquinona, metiletilcetona, valerofenona, hexanofenona, α -fenilbutirofenona, p-morfolinopropiofenona, dibenzosuberona, 4-morfolinobenzofenona, 4-morfolinodeoxibenzoina, p-diacetilbenceno, 4-aminobenzofenona, 4'-metoxiacetofenona, β -metilanthaquinona, tert-butilanthaquinona, éster de ácido antraquinoncarboxílico, benzaldehído, α -tetralona, 9-acetilfenantreno, 2-acetilfenantreno, 10-tioxantenona, 3-acetilfenantreno, 3-acetilindol, 9-fluorenona, 1-indanona, 1,3,4-triacetilbenceno, tioxanten-9-ona, xanten-9-ona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, 2,4-di-iso-propiltioxantona, 2,4-diclorotioxantona, benzoina, benzoin-iso-butiléter, clorooxantenona, benzointetrahidropiranioléter, benzoin-metiléter, benzoin-etiléter, benzoin-butiléter, benzoin-iso-propiléter, 7-H-benzoin-metiléter, benz[de]antracen-7-ona, 1-naftaldehído, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, 4-clorobenzofenona, cetona Michlers seis, 1-acetonaftona, 2-acetonaftona, 1-benzoilciclohexan-1-ol, 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1,1-dicloroacetofenona, 1-hidroxiacetofenona, acetofenondimetilcetal, o-metoxibenzofenona, trifenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, benz[a]antracen-7,12-diona, 2,2-dietoxiacetofenona, bencilcetales, como bencildimetilcetal, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, antraquinonas como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-tert-butilanthaquinona, 1-cloroantraquinona, 2-amilantraquinon 2,3-butandiona.

Son adecuados también fotoiniciadores que no dan o dan poco color amarillo del tipo éster de ácido fenilglioxálico, como se describe en DEA 198 26 712, DE-A 199 13 353 o WO 98/33761.

Entre los mencionados fotoiniciadores se prefieren óxidos de fosfina, α -hidroxicetonas y benzofenonas.

En particular, pueden también emplearse mezclas de diferentes fotoiniciadores.

Los fotoiniciadores pueden ser empleados solos o en combinación con un promotor de foto polimerización, por ejemplo del tipo ácido benzoico, amino o similar.

Como otros aditivos típicos de barnices (J) pueden emplearse por ejemplo antioxidantes, inhibidores de oxidación, estabilizantes, activadores (acelerantes), agentes del relleno, pigmentos, colorantes, agentes desgasificantes, agentes de brillo, agentes antiestáticos, agentes protectores contra la llama, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes deslizantes, agentes ligantes, agentes antiespumantes, aromas, agentes superficialmente activos, modificables de viscosidad, suavizantes, plastificantes, resinas adherentes (que adhieren por contacto), formadores de quelato o agentes de compatibilidad (compatibilizantes).

Como acelerantes para el postcurado térmico pueden emplearse por ejemplo octoato de estaño, octoato de zinc, laurato de dibutilestaño o diaza[2.2.2]biciclooctano.

Además puede adicionarse uno o varios iniciadores que se activan por vía fotoquímica y/o térmica, como por ejemplo peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-tert.-butilo, azobis-iso-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de di-iso-propilo, peroctoato de tert-butilo o benzopinacol, así como por ejemplo aquellos iniciadores que se activan por vía térmica, los cuales a 80°C exhiben un tiempo de vida media de más de 100 horas, como peróxido de di-tert-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumilo, perbenzoato de t-butilo, pinacoles sililados, los cuales son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres comerciales AD-DID 600 de la compañía Wacker o amin-N-óxidos que tienen grupos hidroxilo, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, etc.

En "Polymer Handbook", 2ª ed., Wiley & Sons, New York se describen ejemplos de iniciadores adecuados.

Aparte de los (co)polimerizados que fueron (co)polimerizados por radicales, entran en consideración como espesantes, los espesantes orgánicos e inorgánicos comunes como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como formadores de quelato puede por utilizarse por ejemplo ácido etilendiaminoacético y sus sales así como β -dicetonas.

Las sustancias de relleno adecuadas abarcan silicatos, por ejemplo, silicatos obtenibles por hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la compañía Degussa, tierra arenisca, talco, silicatos de aluminio, sindicato de magnesio, carbonato de calcio, etc.

Los estabilizantes adecuados abarcan sustancias que típicamente absorben UV como oxanilidas, triazina y benzotriazol (este último obtenible como marca Tinuvin® de la Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenona. Estos pueden ser empleados solos o junto con retenedores adecuados de radicales, por ejemplo aminas impedidas estéricamente como

2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-ditert.-butilpiperidina o sus derivados como por ejemplo, sebacinato de bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidilo). Los estabilizantes son empleados comúnmente en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, referido a los componentes sólidos presentes en la preparación.

5 Otros estabilizantes adecuados son por ejemplo N-oxilos, como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo, 4,4',4''-tris(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxil)-fosfito o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametil-pirrolidin-N-oxilo, fenoles y naftoles, como por ejemplo p-aminofenol, p-nitrosfenol, 2-tert.-butilfenol, 4-tert.-butilfenol, 2,4-di-tert.-butilfenol, 2-metil-4-tert.-butilfenol, 4-metil-2,6-tert.-butilfenol (2,6-tert.-butil-p-cresol) o 4-tert.-butil-2,6-di-
10 metilfenol, quinonas, como por ejemplo hidroquinona o hidroquinonmonometiléter, aminas aromáticas como por ejemplo N,N-difenilamina, N-nitroso-difenilamina, fenilendiaminas como por ejemplo N,N'-dialquil-para-fenilendiamina, donde los radicales alquilo pueden ser iguales o diferentes y en cada caso independientemente uno de otro están compuestos de 1 a 4 átomos de carbono y pueden ser lineales o ramificados, hidroxilaminas como por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, derivados de urea como por ejemplo urea o tiourea, compuestos que contienen fósforo, como por
15 ejemplo trifenilfosfina, trifenilfosfito o trietilfosfito o compuestos que contienen azufre como por ejemplo difenilsulfuro o fenotiazina.

Típicamente las mezclas para masas curables por radiación son por ejemplo ceras de poliolefina que tienen (met)acrilato (20 - 100% en peso, preferiblemente 40 - 90, particularmente preferido 50 - 90 y en particular 60 - 80% en
20 peso,

(G) 0 - 60% en peso, preferiblemente 5 - 50, particularmente preferido 10 - 40 y en particular 10 - 30% en peso,

25 (H) 0 - 50% en peso, preferiblemente 5 - 40, particularmente preferido 6 - 30 y en particular 10 - 30% en peso,

(I) 0 - 20% en peso, preferiblemente 0,5 - 15, particularmente preferido 1 - 10 y en particular 2 - 5% en peso así como

30 (J) 0 - 50% en peso, preferiblemente 2 - 40, particularmente preferido 3 - 30 y en particular 5 - 20% en peso,

con la condición de que la suma de ceras de poliolefina que tienen (met)acrilato (G), (H), (I) y (J) sumen juntas 100% en peso.

El revestimiento de los sustratos ocurre según métodos comunes conocidos por los expertos, donde se aplica
35 con la fuerza deseada por lo menos una masa de revestimiento sobre el sustrato que se va a revestir, y se eliminan los componentes volátiles dado el caso presentes en la masa de revestimiento, dado el caso, por calentamiento. Este procedimiento puede, en caso de desearse, repetirse una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede ocurrir de una manera conocida, por ejemplo mediante inyección, emplastos, racleado, cepillado, extendido, apisonado, rociado, laminado, moldeado de retroinyección o coextrusión. La fuerza de revestimiento esta por regla general en un rango de
40 aproximadamente 3 a 1.000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m².

Además se manifiesta un método para el revestimiento de sustratos, en el cual se aplica la masa de revestimiento sobre el sustrato y dado el caso se seca, se cura con rayos de electrones o exposición a UV bajo atmósfera que contiene oxígeno o preferiblemente bajo una así inerte, se trata térmicamente dado el caso a temperaturas tan altas
45 como la temperatura de secado y a continuación a temperaturas de hasta 160°C, preferiblemente entre 60 y 160°C.

El método para el revestimiento de sustratos puede ser ejecutado de manera que después de la aplicación de la masa de revestimiento se trata térmicamente ante todo a temperaturas de hasta 160°C, preferiblemente entre 60 y 160°C y a continuación se cura con un rayos de electrones o exposición al UV bajo oxígeno o preferiblemente bajo gas inerte.
50

El curado de la película formada sobre el sustrato puede, en caso de desearse, ocurrir exclusivamente por vía térmica. Sin embargo, en general se curan los revestimientos tanto mediante tratamiento por radiación con radiación rica en energía, como también por vía térmica.

55 El curado puede también ocurrir adicionalmente o en lugar del curado térmico, por radiación NIR, donde como radiación NIR se define aquí la radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda de 760 nm a 2,5 μ m, preferiblemente de 900 a 1500 nm.

60 Cuando se distribuyen varias capas del agente de revestimiento una sobre otra, dado el caso, después de cada procedimiento de revestimiento puede ocurrir un curado térmico, NIR y/o por radiación.

Como fuentes de radiación para el curado por radiación son adecuados por ejemplo eyector de baja presión de mercurio, eyector de presión media de mercurio con eyector de alta presión así como tubos fluorescentes, eyector de impulsos, eyector de halogenuros de metal, equipos de rayos de electrones, mediante lo que es posible un curado por
65 radiación sin fotoiniciador, o emisor excimer. El curado por radiación ocurre mediante el efecto de radiación rica en energía, por consiguiente incide radiación UV o luz natural, preferiblemente luz en el rango de longitud de onda de λ =200 a 700 nm, particularmente preferido de λ =200 a 500 nm y muy particularmente preferido λ =250 a 400 nm, o mediante tratamiento por radiación con electrones ricos en energía (radiación de electrones; 150 a 300 keV). Como

ES 2 337 393 T3

fuentes de radiación sirven por ejemplo lámparas de vapor de mercurio alta presión, láser, lámparas pulsantes (flash), lámparas de halógenos o emisores excimer. La dosis de radiación comúnmente suficiente para el entrelazamiento en el curado por UV está en el rango de 80 a 3.000 mJ/cm².

5 Naturalmente, para el curado son utilizables también varias fuentes de radiación, por ejemplo dos a cuatro. Estos pueden irradiar también en respectivos diferentes rangos de longitud de onda.

10 Dado el caso, en el tratamiento por radiación puede ser ejecutado también bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de gas inerte. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, o gas de combustión. Adicionalmente el tratamiento por radiación puede ocurrir, en lo que la masa de revestimiento es cubierta con medios transparentes. Son medios transparentes por ejemplo láminas de plástico, vidrio o líquidos, por ejemplo agua. De modo particular se prefiere un tratamiento con radiación en la forma descrita en la DE-A1 199 57 900.

15 Un objetivo adicional de la invención es un método para el revestimiento de sustratos, donde

- i) se reviste un sustrato con una masa de revestimiento, como se describió antes,
- 20 ii) se eliminan los componentes volátiles de la masa de revestimiento para la formación de película bajo condiciones, en las que el fotoiniciador (I) se forma esencialmente sin radicales libres,
- iii) dado el caso, se trata la película formada en la etapa ii), con radiación rica en energía donde se cura previamente la película, y a continuación dado el caso el objeto revestido con la película curada previamente se trabaja mecánicamente o la superficie de la película tratada previamente se pone en contacto con otros
- 25 sustrato,
- iv) la película es finalmente tratada técnicamente o con radiación NIR.

30 En ello, las etapas iv) y iii) pueden también ser ejecutadas en orden inverso, es decir la película puede ser tratada térmicamente o por la radiación NIR y después ser curada con radiación rica en energía.

Además, son también objeto de la presente invención sustratos revestidos con un lacado de varias capas acorde con la invención.

35 Las masas de revestimiento y formulaciones de lacado acordes con la invención son adecuadas en particular para el revestimiento de sustratos como madera, papel, textiles, cuero, vellón, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción, como ladrillo moldeado de cemento y placas de fibra de cemento, o metales o metales revestidos, preferiblemente de plásticos o metales, los cuales por ejemplo también pueden estar presentes como láminas.

40 El espesor de una capa que va a ser curada, tal como la descrita puede ser desde 0,1 μm hasta varios mm, preferiblemente desde 1 a 2.000 μm , particularmente preferido 5 a 1.000 μm , muy particularmente preferido desde 10 a 500 μm y en particular de 10 a 250 μm .

45 Las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos producidas de acuerdo con la invención pueden también ser empleadas, debido a su bajo coloreado, de manera ventajosa en una (co)polimerización inducida térmicamente (por radicales).

50 Como monómeros, con los cuales las ceras de poliolefina que contienen (met)acrilatos producidas de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo copolimerizadas, se mencionan por ejemplo (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono, vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono e hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces.

55 Como alquilésteres de ácido (met)acrílico se prefieren aquellos con un radical alquilo C₁-C₁₀, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato que n-butilo, acrilato de etilo y derivados ramificados de alquilo como acrilato de 2-etilhexilo.

60 En particular, son adecuadas también mezclas de los ésteres del ácido (met)acrílico.

Vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son ejemplos laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y acetato de vinilo.

65 Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración por ejemplo viniltolueno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno.

Son ejemplos de nitrilos, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Son viniléteres adecuados por ejemplo vinilmetiléter, vinilisobutiléter, vinilhexiléter y vinilociléter.

Como hidrocarburos no aromáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno, así como etileno, propileno e isobutileno.

Un método frecuente, aunque no el único, para la producción de tales (co)polimerizados es la (co)polimerización iónica o por radicales en un solvente o agente diluyente.

La (co)polimerización por radicales de tales monómeros ocurre por ejemplo en solución acuosa en presencia de iniciadores de polimerización, los cuales bajo las condiciones de polimerización se descomponen los radicales, por ejemplo peroxodisulfatos, sistemas redox H_2O_2 o hidroxiperoxidos, como por ejemplo peróxido de tert. butilo o hidroperóxido de cumeno. La (co)polimerización puede ser realizada en un amplio rango de temperaturas, dado el caso bajo presión reducida o también bajo presión aumentada, por regla general a temperaturas de hasta 100°C. Ordinariamente, se ajusta el valor de pH de la mezcla de reacción en el rango de 4 a 10.

La (co)polimerización también puede ser ejecutada en otras formas de por sí conocidas por el experto, de manera continua o discontinua, por ejemplo como solución, precipitación, emulsión agua en aceite, emulsión inversa, suspensión o polimerización inversa por suspensión.

En ello, el(los) monómero(s) son (co)polimerizados por empleo de iniciadores de polimerización por radicales, por ejemplo compuestos azo que descomponen los radicales, como 2,2'-azo-bis(iso-butironitrilo), clorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) o 4,4'-azo-bis-(ácido 4'-cianopentanoico) o peróxidos de dialquilo, como peróxido de di-tert.-amilo, peróxido de aril-alquilo, como peróxido de tert.-butil-cumilo, peróxidos de alquil-acilo, como peroxi-2-etilhexanoato de tert.-butilo, peroxidicarbonatos, como di-(4-tert.-butilciclohexil) peroxidicarbonato o hidroperóxidos.

Los compuestos mencionados son usados más que nada en forma de soluciones acuosas o emulsiones acuosas, donde la concentración inferior se determina por la cantidad de agua justificable en la (co)polimerización y la concentración superior se determina por la solubilidad del compuesto concerniente en agua.

Como disolventes o agentes de dilución pueden servir por ejemplo agua, alcoholes, como metanol, etanol n- o iso-propanol, n- o iso-butanol, o cetonas, con acetona, etilmetilcetona, dietilcetona o iso-butilmetilcetona. Se prefiere particularmente solventes apolares como por ejemplo xileno y sus mezclas de isómeros, Shellsol® A Solventnaphtha.

En una forma preferida de operar se añaden los monómeros previamente mezclados y el iniciador con, dado el caso, otras adiciones disueltas en solvente. Una forma particularmente preferida de operar es descrita en WO 01/23484 y allí particularmente en la página 10, renglones 3 a 24.

Dado el caso, puede llevarse a cabo la (co)polimerización en presencia de reguladores de polimerización, como por ejemplo sales de hidroxilamonio, hidrocarburos clorados y tiocompuestos, como por ejemplo tert.-butilmercaptano, acrilatos de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, dodecilmercaptano, tert.-dodecilmercaptano o hipofosfitos de metales alcalinos. En la (co)polimerización pueden emplearse esos reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, referido a 100 partes en peso de los monómeros que se van a (co)polimerizar, mediante lo cual se reduce la masa molar del (co)polímero que se forma.

En la polimerización por emulsión pueden emplearse como compuestos superficialmente activos agentes dispersantes, emulsificantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o bien estabilizantes. Como tales entran en consideración tanto los coloides protectores comúnmente empleados para la ejecución de polimerizaciones por emulsión, como también emulsificantes.

Son coloides protectores adecuados por ejemplo, copolimerizados que contienen polivinilalcoholes, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. Una exhaustiva descripción de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1969, pp. 411 a 420. Naturalmente, pueden emplearse también mezclas de emulsificantes y/o coloides protectores. Preferiblemente se emplean como agentes dispersantes exclusivamente emulsificantes, cuyos pesos moleculares relativos a diferencia de los coloides protectores está comúnmente por debajo de 1.000. Ellos pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Naturalmente, en caso de emplear mezclas de sustancias superficialmente activas, los componentes individuales tienen que tolerarse mutuamente, lo que en caso de duda puede ser examinado con base en unos pocos ensayos previos. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsificantes no iónicos.

Lo mismo vale también para emulsificantes catiónicos, mientras que los emulsificantes aniónicos y catiónicos por lo común no son compatibles entre sí. Son emulsificantes corrientes por ejemplo mono-, di- y tri-alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 100, radical alquilo: C_4 a C_{12} Alquilrest), alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 100, radical alquilo: C_8 a C_{18}), así como sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C_8 a C_{16}) semiésteres de ácido sulfúrico con alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 100, un radical alquilo: C_4 a C_{12}), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C_{12} a C_{18}) y de ácidos alquilacrilsulfónicos (radical alquilo: C_9 a C_{18}).

Otros emulsificantes adecuados como ésteres de ácido sulfosuccínico se encuentran en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

- 5 Por regla general, la cantidad del agente dispersante empleado asciende a 0,5 a 6, preferiblemente 1 a 3% en peso referido a los monómeros que se van a polimerizar por radicales.

Son ejemplos de dispersiones que contienen (met)acrilatos, dispersiones de acrilato de n-butilo/acrilonitrilo, las cuales encuentran aplicación como adhesivos, dispersiones de acrilato de n-butilo/butadieno/estireno.

- 10 Las dispersiones de polímeros en las cuales se emplean ceras de poliolefina acordes con la invención que contienen (met)acrilatos pueden adicionalmente ser desodorizados por vía química y/o física.

- 15 Los copolimerizados obtenibles con las ceras de poliolefina que tienen (met)acrilatos producidas de acuerdo con la invención exhiben por regla general un número de color bajo, lo cual en el ámbito de los barnices es ventajoso. Los copolimerizados descritos reaccionan entonces de una forma de por si conocida por ejemplo con aminoplastos, como por ejemplo melamina, para dar resinas de laca entrelazada, como se describe por ejemplo en la EP 738740 o EP 675141.

- 20 De forma particularmente preferida las masas para revestimiento acordes con la invención son adecuadas como o en revestimientos exteriores, por consiguiente aquellas aplicaciones que son expuestas a la luz del día, preferiblemente de edificios o partes de edificios, revestimientos internos, marcado de calles, revestimientos para vehículos y aviones. En particular se emplean los revestimientos para cubrir madera, papel o plástico como por ejemplo para parquet o muebles.

- 25 Los siguientes ejemplos deberían aclarar las propiedades de la invención, sin limitarlas.

Ejemplos

- 30 Como “partes” en este escrito se entiende, cuando no se indica de otro modo, “partes en peso”.

Abreviaturas

- 35 HBVE: Hidroxibutilviniléter

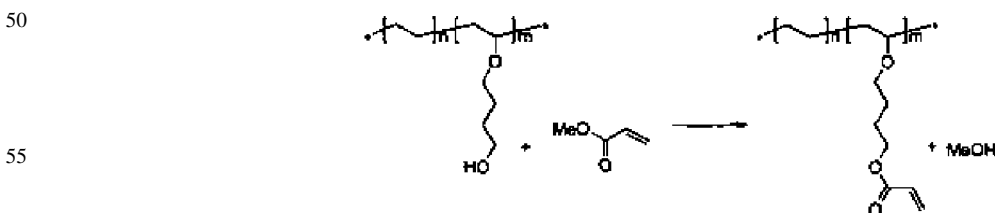
HEMA: Hidroxietilmetacrilato

- 40 E: Etileno

Novozim® 435: lipasa de *Candida antartica* Tip B inmovilizada (compañía Novozimes, Dinamarca).

Ejemplo 1

Poli(etilen-co-hidroxibutilviniléter) que tiene acrilato con HBVE 4,9% molar



- 60 En un matraz de cuatro cuellos de 1 L con agitador KPG incorporado y refrigerante de reflujo se agitaron 100,0 g de poli(etilenco-HBVE), que contenía 4,9% HBVE molar (número de OH 86 mg/g, correspondiente a 154 mmol de grupos OH), 500 ml de ciclohexano, 50,0 g de acrilato de metilo (580 mmol), 5,0 g de Novozim® 435 y 20,0 g de tamiz molecular (5 Å) por 24 h a 60°C. Se filtró la solución turbia blancuzca caliente sobre un filtro a vacío y se lavó posteriormente con ciclohexano. Se concentró el filtrado en un evaporador rotativo a 60 C/6 mbar hasta sequedad.
- 65 Se obtuvieron 112,3 g de cera incolora con un número OH de 24 mg/g, lo que corresponde a un grado de adición de acrilatos de los grupos OH de 72%.

ES 2 337 393 T3

Ejemplo 2

Poli(etilen-co-hidroxibutiviniléter) que tiene acrilato con HBVE 2,9 - 4,9% molar

5 En un vaso de tapa rosca se agitaron 5,0 g de Poli(etilen-co-HBVE) (ver tabla), 5,0 g de acrilato de metilo, 50 ml de disolvente (tolueno, ciclohexano o acrilato de metilo; ver tabla), 3,0 g de tamiz molecular (5 Å) y 500 mg de Novozim® 435 por 24 h a 40°C. Después de la filtración se determinó el grado de adición de acrilatos de los grupos OH sobre el número OH.

10

Ejemplo 3

Poli(etilen-co-hidroxibutivinileter) que tiene acrilato con HBVE 2,9% molar

15

Contenido de HBVE en el polímero [% molar]	Grado de adición de acrilatos [%]		
	Tolueno	Ciclohexan o	Acrilato de metilo
2,9	61	68	52
3,8	70	74	54
4,9	80	85	71

20

25

En un vaso de tapa rosca se agitaron 5,0 g de poli(etilen-co-HBVE) con HBVE 2,9% molar (que corresponde a 5,0 mmol de grupos OH), 5,0 g de acrilato de metilo (58 mmol), 50 ml de ciclohexano, 3,0 g de tamiz molecular 5 Å y 500 mg de enzima por 24 h a 40°C en baño de agua. Después de la filtración se determinó el grado de adición de acrilatos sobre el número de OH.

30

Enzima inmovilizada	Grado de adición de acrilatos [%]

Lipasa de Candida antarctica Tipo B	68
Lipasa de Burkholderia sp.	54
Lipozima de Mucor miehei	50
Lipozima de Thermomices lanuginosa	39
Lipasa de Alcaligenes sp.	38
Lipasa de Achromobacter sp.	29
Lipasa de Candida antartica Tipo A	27
Subtilisina de Bacillus licheniformis	13

35

40

45

Ejemplo 4

Poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato) que tiene acrilato con HEMA 10,7% molar

55

a) Producción de poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato)

La producción de poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato) ocurrió mediante polimerización por radicales de etileno con HEMA en un autoclave de alta presión con agitación de 1 litro.

60

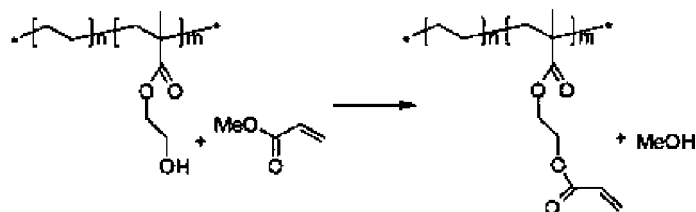
65

Para esto, en un método continuo se condensaron 12 kg/h de etileno en un primer compresor primero que todo a 260 bar. En esta zona de presión media se condujeron 3,71 litros/h de una solución de HEMA y tolueno (1:1) así como 2,4 litros/h de propionaldehído como regulador para ajustar las viscosidades deseadas. En un segundo compresor se concentró esta mezcla a 1700 bar y se llevó al autoclave de alta presión. La iniciación de la polimerización ocurrió mediante adición de una solución de peroxipivalato de tert.-butilo en isododecano, la cual fue alimentada al autoclave de alta presión por medio de una bomba separada de alta presión así mismo a 1700 bar. La temperatura de polimerización fue de 220°C. Como salida se obtuvo el copolímero de etileno con 4,2 kg/h y una viscosidad (viscosidad dinámica en fundido a 120°C) de 60 mm²/s y una masa molar M_w de 1005 g/mol ($M_w/M_n = 2,75$). En virtud de la distribución de masas molares, no hubo ningún indicativo de entrelazamiento de los grupos OH con grupos éster.

ES 2 337 393 T3

La composición del copolímero de etileno resultó, de acuerdo con 1H-RMN, 89,1% molar (63,8% en peso) de etileno copolimerizado y 10,7% molar (35,7% en peso) de HEMA copolimerizado. Se pudo detectar una fracción de monómero residual de HEMA de 0,2% molar. El rendimiento en etileno fue de 22%, el de HEMA fue de 76%.

b) Adición de acrilato a poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato)



En un matraz de cuatro cuellos de 500 mL con agitador KPG incorporado y refrigerante de reflujo se agitaron 100,0 g de poli(etilen-co-HEMA) con HEMA 10,7% molar (número de OH 158 mg/g, correspondiente a 282 mmol de grupos OH), 60,0 g de acrilato de metilo (700 mmol), 12 mg de hidroquinonmonometiléter (200 ppm), 6,0 g de Novozim® 435 y 60,0 g de polvo de tamiz molecular (5 Å) por 8 o 24 h a 60°C. Para facilitar la filtración, se diluyó la solución turbia blancuzca con 300 ml de tolueno, se separó por filtración la enzima en un filtro al vacío y se lavó posteriormente con tolueno. Se concentró el filtrado en un evaporador rotativo a 60°C/10 mbar hasta sequedad. Se obtuvo una cera incolora, cuyo grado de adición de acrilato fue determinado por medio del número OH.

Prueba Nr.	Tiempo de reacción	Número de OH [mg/g] Inicio	Número de OH [mg/g] Final	Rendimient o [%]	Peso resultante [g]
1	8 h	160	6	96	107
2	24 h	160	7	96	108

Ejemplo 5

Poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato) que tiene acrilato con HEMA 7,9% molar con diferentes masas molares

Polímero 1: Poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato) con HEMA 28,5% en peso (=7,9% molar), número de OH 123 mg KOH/g y una viscosidad de 60 mPas a 120°C

Polímero 2: Poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato) con HEMA 28,5% en peso (=7,9% molar), número de OH 123 mg KOH/g y una viscosidad de 1030 mPas a 120°C.

A la misma composición, el polímero 2 tiene una masa molar más alta que el polímero 1, reconocible por la viscosidad más alta.

En un vaso de tapa rosca se agitaron 5,0 g de polímero 1 o 2 (10,98 mmol de grupos OH), 3,0 g de acrilato de metilo (15,38 mmol), 10 ml de tolueno, 100 mg de Novozim® 435 y 3,0 g de esferas de tamiz molecular 5 Å por 1, 6 o 24 h a 60°C en un baño de agua. Se filtro una muestra, se eliminó al vacío el solvente y el exceso de acrilato de metilo y se caracterizó el producto por medio de H-RMN y se determinó el grado de adición de acrilato.

Tiempo de reacción	Grado de adición de acrilato	[%]
	Polímero 1	Polímero 2
24 h	49	66
6 h	33	43
6 h sin catalizador	0	0
1 h	23	20

ES 2 337 393 T3

Ejemplo 6

Poli(etileno-co-hidroxietilmetacrilat) que tiene acrilato con HEMA 9,9% molar (método de destilación)

- 5 Polímero 3: Poli(etilen-co-hidroxietilmetacrilato) con HEMA 33,6% en peso (=9,9% molar), número de OH 151 mg KOH/g y una viscosidad de 60 mPas a 120°C.

10 En un matraz redondo se agitaron 20,0 g de polímero 3 (53,8 mmol de grupos OH), 80 o 160 g de acrilato de metilo (929 mmol), 1,0 g de Novozim® 435 y en cada caso 20 mg de hidroquinonmonometiléter y butilhidroxianisol por 8 h a las temperaturas indicadas abajo y al vacío. La mezcla azeotrópica de vapor de metanol y acrilato de metilo fue conducida por un tubo de vidrio a un refrigerador de reflujo y se condensó. Se hizo gotear el condensado sobre 30 g de tamiz molecular 5A, el cual absorbió el metanol, de vuelta a la solución de reacción.

- 15 Se filtro una muestra, se caracterizó el producto por H-RMN y se determinó el grado de adición de acrilato.

20

Temperatura/ Vacío	Acrilato de metilo	Rendimient o
55 °C	80 g	83 %
40 °C	160 g	70 %
40 °C	80 g	71 %

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de ceras de poliolefina que tienen (met)acrilato, que contienen como componentes
5 estructurales formales copolimerizados

a) 75 a 99,9% molar de por lo menos una α -olefina de la fórmula (I),



10 donde R^1 significa hidrógeno o dado el caso alquilo C_1 - C_{18} interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos,

15 b1) 0,1 a 15% molar de por lo menos un (met)acrilato de alqueniloxialquilo y/o (met)acrilato de aliloxialquilo

y/o

20 b2) 0,1 a 25% molar de por lo menos un (met)acrilato de (met)acrililoxialquilo y/o metacrilamida de (met)acrililoxialquilo así como

c) dado el caso 0 a 25% molar de por lo menos uno monómero diferente de a), b1) y b2) que porta por lo menos un grupo funcional, en cada caso en forma copolimerizada,

25 que abarca las siguientes etapas:

(1) producción de una cera de poliolefina mediante copolimerización de

A) por lo menos una olefina de la fórmula (I),

30 B1) por lo menos un hidroxialquilalqueniléter y/o hidroxialquilaliléter y/o

B2) por lo menos un (met)acrilato de hidroxialquilo y/o hidroxialquil (met)acrilamida así como

35 C) dado el caso por lo menos un monómero diferente de A), B1) y B2) que porta por lo menos un grupo funcional,

(2) dado el caso purificación de la cera de poliolefina obtenida,

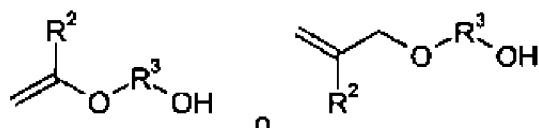
40 (3) esterificación de la cera de poliolefina obtenida en (1) o (2) con ácido (met)acrílico y/o transesterificación con ésteres de ácido metacrílico,

(4) dado el caso, purificación de la cera de poliolefina que tiene metacrilato obtenida,

45 **caracterizado** porque la esterificación o transesterificación es ejecutada en presencia de por lo menos un enzima.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la olefina A) es elegida de entre el grupo compuesto
50 por etileno, propileno, 1-buteno, iso-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el monómero B1) es un hidroxialquilalqueniléter o hidroxialquilaliléter de la fórmula (IV)

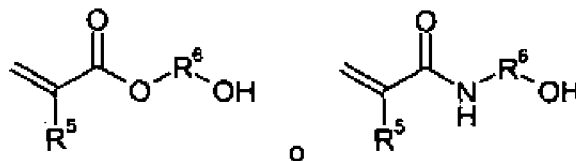


60 donde

R^2 es hidrógeno o metilo y

65 R^3 es dado el caso alquileo C_2 a C_{20} sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, cicloalquileo C_5 - C_{12} o arileno C_6 - C_{12} o alquileo C_2 a C_{20} interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos cicloalquilo-, $-(CO)-$, $-O(CO)O-$, $-(NH)(CO)O-$, $-O(CO)(NH)-$, $-O(CO)-$ o $-(CO)O-$.

4. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el monómero B2) es un metacrilato de hidroxialquilo o hidroxialquil(met)acrilamida de la fórmula (V)



donde,

R^5 es hidrógeno o metilo y

R^6 es dado el caso alquileo C_1 a C_{20} sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos, cicloalquileo C_5 - C_{12} o arileno C_6 - C_{12} o alquileo C_2 a C_{20} interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos y/o por uno o varios grupos cicloalquilo-, $-(\text{CO})-$, $-\text{O}(\text{CO})\text{O}-$, $-(\text{NH})(\text{CO})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CO})(\text{NH})-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ o $-(\text{CO})\text{O}$.

5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el monómero C) es elegido de entre el grupo compuesto por (meta)acrilato de alquilo C_1 - C_{20} , vinilésteres de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono y ácidos carboxílicos α , β insaturados y sus anhídridos.

6. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la esterificación o transesterificación enzimática es ejecutada en presencia de por lo menos un inhibidor de polimerización a $0 - 100^\circ\text{C}$ y un tiempo de reacción de 1 - 72 horas.

7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se esterifica o transesterifica 10 a 80% de las funciones hidroxí presentes en las ceras de poliolefina que portan grupos hidroxialquilo.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se esterifica o transesterifica por lo menos 80% de las funciones hidroxí presentes en la cera de poliolefina que portan grupos hidroxialquilo.

9. Empleo de ceras de poliolefina obtenidas según una de las reivindicaciones 1 a 8, como agente dispersante para pigmentos, agentes deslizantes, en particular para polímeros de PVC, agentes que dan acabado mate para barnices, agentes superficiales para coloreado por estampado, revestimiento de cueros, revestimiento de textiles o en masas de revestimiento curables por radiación y/o por vía térmica.

10. Masas de revestimiento que contienen ceras de poliolefina que tienen (met)acrilato obtenidas según una de las reivindicaciones 1 a 8, así como los siguientes componentes:

(G) Por lo menos un compuesto polimerizable con varios grupos copolimerizables, etilénicamente insaturados,

(H) dado el caso, diluyente de reactivos,

(I) dado el caso fotoiniciador así como

(J) dado el caso otros aditivos típicos de los barnices.