

AÑO 1958

Expediente núm.



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

248419

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de **MONTECATINI, Società Generale per**

l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en **Milán (Italia)**

calle de **F. Turati** núm. **18**

por:

METODO DE PREPARAR UN POLIMERO ENLAZADO TRANSVERSALMENTE DE UNA ALFA-OLEFINA.

Nº 8794

Agente Sr. **JAIME ISERN MIRALLES.**

31



243419

243419

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "METODO DE PREPARAR UN POLIMERO ENLAZADO TRANSVERSALMENTE DE UNA ALFA-OLEFINA", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa' Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Es sabido que los polimeros cristalinos obtenidos de alfa-olefinas por polimerización en presencia de catalizadores estereo-especificos son muy adecuados para la preparación, por los procesos conocidos de colada en matrices, moldeo por inyección, extrusión e hilado, de artículos que tienen características mecánicas mantenidas satisfactoriamente hasta temperaturas cercanas a los puntos de fusión de los polimeros. (Punto de fusión o temperatura de transición de primer orden es la temperatura a que desaparece completamente la cristalinidad observable bajo los rayos X).
10. A medida que la temperatura sube por

248419

31 JUL



encima del punto de fusión, los polímeros tienden a comportarse como líquidos viscosos y por tanto sólo presentan una resistencia al flujo molecular muy baja, los artículos pierden su forma y no pueden ser utilizados ya.

5. También es sabido que el polipropileno isotáctico y los polímeros cristalinos de ciertas alfa-olefinas ramificadas tienen puntos de fusión más altos que el polietileno y por ello pueden ser empleados a temperaturas más altas que el polietileno.
10. Para algunos empleos, no obstante, es conveniente que los artículos obtenidos de estos polímeros mantengan su forma, esto es, deben presentar una resistencia elástica a los esfuerzos, aún a temperaturas bien superiores a la temperatura de fusión original de los polímeros. El polietileno obtenido de acuerdo con procedimientos de alta presión conocidos, en presencia de iniciadores que actúan con un mecanismo de radical libre, tiene un punto de fusión de 110-115°C, por encima de cuya temperatura no ofrece ninguna resistencia a la deformación. Los artículos hechos de tal polímero pueden ser utilizados convenientemente sólo a temperaturas inferiores a 100°C, y este constituye una considerable limitación. No obstante, si los artículos manufacturados son sometidos a irradiación con electrones de alta energía o a radiaciones producidas, por ejemplo mediante una pila atómica, pueden tener una carga de rotura a la tracción de unos 7 kg/cm², manteniendo así inalterada su forma, hasta una temperatura de 150°C (E. Lawron, J. Balwit, etc. Ind. Eng. Chem. 46, 1703, 1954).
- 15.
- 20.
- 25.

30. La irradiación de los polímeros no es conveniente, no obstante, en todos los casos. De hecho, algunos polímeros (por ejemplo el poliisobuteno), si son sometidos a irradiación sufren

24341931 JUN 1950



- una degradación marcada y, por consiguiente, aún cuando el producto final esté completamente enlazado transversalmente, puede tener propiedades mecánicas pobres a causa de la reducida longitud de la cadena polimérica. En ciertos casos los productos enlazados transversalmente pueden ser quebradizos a temperatura ambiente. Además hay que tener en cuenta que los aparatos necesarios para la irradiación son muy costosos, particularmente en el caso de artículos de gran tamaño, y por consiguiente este tratamiento es adecuado tan sólo en algunos casos o para la producción en escala.
- 5.
10. También es de notar que la irradiación es realmente eficaz tan sólo cuando los artículos a tratar tienen un espesor algo reducido, ya que la penetración de las radiaciones en los polímeros es limitada.
15. El enlace transversal por irradiación puede ser relativamente ventajoso cuando se ha de evitar grandes variaciones de las características físicas relacionadas esencialmente con la estructura química del polímero. Por ejemplo, en el caso de artículos a utilizar en aparatos eléctricos, la irradiación del polietileno produce un enlazado transversal que no altera las muy buenas características eléctricas del polímero, tal como por ejemplo, factor de pérdidas, constante dieléctrica y rigidez dieléctrica.
20. Ahora se ha encontrado que los polímeros y copolímeros cristalinos de alfa-olefinas, en particular aquéllos que contienen átomos de carbono terciarios, pueden ser enlazados transversalmente sin tener que recurrir a la irradiación, para dar productos que tienen buenas características mecánicas incluso a temperaturas notablemente superiores al punto de fusión completa de los polímeros no enlazados transversalmente.
- 25.
- 30.

243419

31 JUN 5



5. La invención proporciona un polímero substancialmente isotáctico de una alfa-olefina enlazada transversalmente con un monómero vinílico, siendo dicho monómero capaz de polimerizarse con un mecanismo radical en presencia de una substancia capaz de suministrar radicales libres.
10. La invención proporciona además un método de preparar un polímero enlazado transversalmente de una alfa-olefina, el cual comprende el calentar juntamente, a una temperatura de 120 a 200°C, un polímero substancialmente isotáctico y lineal de una alfa-olefina y un monómero vinílico capaz de polimerizarse con un mecanismo radical en presencia de una substancia capaz de suministrar radicales libres.
15. Como monómero se puede emplear estireno, divinilbenceno, butadieno y sus homólogos, acrilatos, metacrilatos o cloruro de vinilo.
20. Utilizando monómeros que no contienen grupos muy polares (tal como monómeros hidrocarbureados) las características eléctricas del polímero enlazado transversalmente quedan muy buenas.
25. Como substancia capaz de suministrar radicales libres se puede utilizar un peróxido, hidroperóxido o peréster orgánico, tal como, por ejemplo, peróxido de benzóilo, perbenzoato de butilo terciario, peróxido de dicumilo o peróxido de dibutilo terciario, los cuales no poseen una actividad oxidante considerable y se descomponen con un mecanismo radical a temperaturas adecuadas para el proceso de configuración.
30. Para obtener polímeros enlazados transversalmente, el polímero original puede ser mezclado con la substancia y el monómero, y la mezcla llevada a la temperatura de moldeo adecuada. La duración del proceso configurador debe ser seleccio-

31 JU



243419

nada de tal manera que, según la substancia y el monómero utilizados, se obtenga un enlace transversal tan completo como sea posible. Es evidente que, si en la cadena polimérica aún están presentes suficientes grupos capaces de descomponerse con un mecanismo radical, tal como por ejemplo, grupos peroxídicos o hidropoxídicos, la simple adición de monómero al polímero será suficiente.

5. Las substancias que producen el enlace transversal no alteran de modo apreciable las propiedades físicas (por ejemplo densidad, características mecánicas, dureza, flexibilidad, punto de fragilidad, factor de potencia, resistividad volumétrica y constante dieléctrica) que presenta el polímero de partida a las temperaturas normales de uso, pero producen una mejora considerable en las características mecánicas del producto a temperaturas superiores al punto de fusión del polímero no enlazado transversalmente.

10. Las características mecánicas, y en particular la curva esfuerzo-alargamiento, a temperaturas más altas que el punto de fusión de los cristales, de los polímeros que están enlazados transversalmente según el procedimiento de la presente invención, son similares a las de los elastómeros vulcanizados. De hecho, los polímeros enlazados transversalmente tienen un alto alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción relativamente grande y una deformación permanente a la rotura de 3 a 10% aproximadamente. En la Tabla I se ha relacionado los datos principales obtenidos de curvas de esfuerzo-alargamiento determinadas a 200°C para un polipropileno muy isotáctico (punto de fusión 170-175°C) tratado con varios porcentajes de iniciador radical, (peróxido de dicumilo) y monómero (divinilbenzeno).

15.

20.

25.

30.

31



243419

T A B L A I

Características mecánicas a 200°C de polipropileno isotáctico
enlazado transversalmente

Producto No.	DCP (1) % en el polímero	DVB (2) % en el polímero	Carga de rotura a la tracción. kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %	Módulo a 200% de alargamiento, kg/cm ²	Deformación permanente a la rotura, %
1	-	-	-	El polímero está completamente fundido		
2	1	40	28	925	7	6
3	2	40	15	380	11	3

(1) DCP es peróxido de di-alfa-cumilo

(2) DVB es una mezcla que contiene 60.5% de divinilbenceno, 15.4% de etilvinilbenceno, 24.1% de hidrocarburos arilalquílicos saturados.

52

El enlace transversal es efectuado moldeando productos 1, 2 y 3 a 170°C durante 30 minutos.

Las características mecánicas a temperatura ambiente de los polímeros enlazados transversalmente así obtenidos, no son muy distintas de las de los materiales sin tratar. En la Tabla II se ha relacionado las características principales derivadas de curvas de esfuerzo-alargamiento determinadas a 25°C sobre los productos 1 y 2 de la Tabla I.

10.

31 JU



T A B L A II

248419

Características mecánicas a 25°C de polipropileno isotáctico enlazado transversalmente, comparadas con las de polímero no enlazado transversalmente

Producto	Punto de fluencia kg/cm ²	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %
1	260	420	700
2	250	380	500

5. La carga de rotura a la tracción de los polímeros enlazados transversalmente descritos, a temperaturas superiores al punto de fusión de los polímeros escasamente disminuye con un aumento de la temperatura. Si el polímero está protegido adecuadamente contra la oxidación mediante antioxidantes adecuados, sus características mecánicas son mantenidas, dentro de ciertos límites, incluso a temperaturas del orden de 250°C. El producto 2 de la Tabla I tiene, a 250°C, una carga de rotura a la tracción superior a 15 kg/cm², un alargamiento a la rotura de 730% y una deformación permanente a la rotura de 4%.

10. Los polímeros enlazados transversalmente, tanto en el caso de productos no orientados como de productos estirados después del enlace transversal, presentan características mejoradas a temperaturas más bajas que el punto de fusión incluso cuando el esfuerzo es determinado bajo carga constante.

15.

243419

31



5. Los polímeros enlazados transversalmente presentan, en realidad, a comparación con polímeros no tratados, para duración igual del esfuerzo, una deformación más pequeña mientras que la relación de deformación es considerablemente más pequeña. La fig. 1 de los dibujos adjuntos muestra las curvas de flujo o deslizamiento molecular determinadas a 160°C (sobre las abscisas se ha indicado el tiempo en minutos) con una carga constante de 15 kg/cm² sobre muestras de producto no orientado que tienen un grado diferente de enlace transversal. En la Tabla 10. III se ha relacionado la composición de las mezclas a partir de las cuales se ha obtenido las probetas por moldeo a 170°C durante 30 minutos

T A B L A III

Composición de las mezclas de polipropileno enlazado transversalmente

Producto	Polipropileno isotáctico, partes en peso	DVB, partes en peso	DCP, partes en peso	Antioxidante (x), partes en peso
4	100	40	2	1
5	100	40	1	1
6	100	20	1	1
7	100	-	-	1

(x) 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-butilfenol terciario).

248419

31



La figura 2 muestra curvas similares determinadas a 190°C bajo una carga constante de 7.5 kg/cm², sobre probetas preparadas de los productos 4, 5 y 6 anteriores.

5. Según se esperaba, el producto 7 funde al cabo de unos pocos segundos y fluye rápidamente incluso bajo su propio peso. El esfuerzo total y la pendiente de las curvas de flujo molecular presentadas en el diagrama semilogarítmico disminuyen del producto 6 al producto 4, esto es, con un aumento del enlace transversal.

10. Cuando los productos enlazados transversalmente son orientados por estirado, tanto antes como después del tratamiento de enlace transversal, presentan interesantes propiedades mecánicas, tales como alta resistencia a la tracción, asociada con una resistencia mejorada al flujo molecular, tanto a alta temperatura como a temperatura normal.

15. Aquéllas propiedades pueden ser de interés particular cuando se requiere producir películas o hilos orientados que tengan una alta resistencia de flujo molecular junto con una tenacidad inalterada. En la fig. 3 se muestra la curva de deslizamiento molecular de un polipropileno enlazado transversalmente y preestirado (I), comparada con la de un polipropileno preestirado y no enlazado transversalmente (II), habiendo sido las dos curvas determinadas a 150°C bajo una carga constante de 300 kg/cm² calculada sobre el área de la sección transversal después del estirado.

20. La resistencia del polímero enlazado transversalmente con respecto a los disolventes es mejorada considerablemente, y en los polímeros muy enlazados transversalmente, el hinchamiento es controlado dentro de límites relativamente razonables.

25. En la Tabla IV se ha relacionado los resultados de ensayos de

30.

248419

31



hinchamiento llevados a cabo en tetrahidronaftaleno a 150°C durante 90 minutos.

T A B L A IV

Indice de hinchamiento del polipropileno enlazado transversalmente

5.

Producto (o)	Indice de hinchamiento ρ (x)
4	2.99
5	3.10
6	4.70
7	disuelto completamente a 150°C

(o) con referencia a la Tabla III

(x) determinado de acuerdo con Flory-Principles of Polymer Chemistry, Cornell, University Press, 1953, pag. 579.

Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

10.

E J E M P L O 1.

Se mezcla 100 partes en peso de polipropileno isotactico que tiene una viscosidad intrínseca de $4.56 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C) con 40 partes de

15.

una mezcla que contiene 60.5% de divinilbenceno, 15.4% de etilvinilbenceno y 24.1% de hidrocarburos arilalquílicos saturados, y 2 par

31J
248419



tes de peróxido de di-alfa-cumilo.

La mezcla es moldeada en una prensa vertical de placas paralelas a una temperatura de 170°C durante 30 minutos.

5. De la hoja así obtenida se corta mediante un trepán probetas del tipo D para ensayos a la tracción según la ASTM D 142-51T. Los ensayos a la tracción son efectuados con una velocidad de separación de las mordazas de 25 mm/minuto.

Los ensayos mecánicos llevados a cabo a 200°C con este producto enlazado transversalmente dan los resultados siguientes:

10.

resistencia a la tracción	15 kg/cm ²
alargamiento a la rotura	380 %
módulo a 300% de alargamiento	11 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	3 %

15.

Algunas probetas son dejadas hincharse en tetrahidronaftaleno a 150°C durante 90 minutos. La relación de hinchamiento volumétrico (ver Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell, University Press, 1953, página 579), es 2.99.

La figura 4 muestra la curva de esfuerzo-alargamiento (curva A).

20.

E J E M P L O 2.

25.

Se mezcla 100 partes en peso de polipropileno isotáctico que tiene una viscosidad intrínseca de 4.56×10^2 cm³/g (en tetrahidronaftaleno a 135°C), con 40 partes de una mezcla que contiene 60.5% de divinilbenceno, 15.4% de etilvinilbenceno y 24.1% de hidrocarburos arilalquílicos saturados, y 1 parte de peróxido de alfa-cumilo.

Esta mezcla es moldeada a 170°C durante 30 minutos.

Los ensayos de tracción llevados a cabo según se ha indicado en el ejemplo 1, dan los resultados siguientes:

30.

243419

31 JUL.



a 200°C: carga de rotura a la tracción	28 kg/cm ²
alargamiento a la rotura	925 %
módulo a 300% de alargamiento	7 kg/cm ²
deformación permanente a la rotura	6 %

5. a temperatura ambiente: resistencia a la fluencia 250 kg/cm²
 carga de rotura a la tracción 380 kg/cm²
 alargamiento a la rotura 500 %

Algunas probetas son hinchadas en tetrahidronaftaleno a 150°C durante 90 minutos.

10. La relación volumétrica de hinchamiento es 3.10.

La fig. 4 muestra la curva de esfuerzo-alargamiento (curva B).

EJEMPLO 3.

15. Se mezcla 100 partes en peso de polipropileno isotáctico que tiene una viscosidad intrínseca de 4.56×10^2 cm³/g, con 20 partes de una mezcla que contiene 60.6% de divinilbenceno, 15.4% de etilvinilbenceno y 24.1% de hidrocarburos arilalquílicos saturados, y 1 parte de peróxido de di-alfa-cumilo. La mezcla es moldeada a 170°C durante 30 minutos. Algunas probetas son hinchadas en tetrahidronaftaleno a 150°C durante 90 minutos.

La relación volumétrica del hinchamiento es 4.70.

EJEMPLO 4.

25. Se mezcla 100 partes en peso de poli-alfa-buteno isotáctico que tiene una viscosidad intrínseca de 3.02 cm³/g (en tetrahidronaftaleno a 135°C) con 40 partes de una mezcla que contiene 60.5% de divinilbenceno, 15.4% de etilvinilbenceno y 24.1% de hidrocarburos arilalquílicos saturados, y 1 parte de peróxido de di-alfa-cumilo.

30. La mezcla es moldeada a 170°C durante 30 minutos.



248419

31 JUL

5. Una probeta obtenida según se ha descrito en el ejemplo 1 es sometida a una carga constante de 5 kg/cm^2 a una temperatura de 120°C . La probeta muestra un alargamiento de 260% dentro de 1 minuto, de 25% dentro de los siguientes 90 minutos y de 15% dentro de los siguientes 3900 minutos (todas las cifras de alargamiento están referidas a la longitud inicial).

10. Una probeta obtenida por simple moldeo del mismo material de poli-alfa-buteno no tratado, cuando es sometida a la misma carga a 120°C , se rompe al cabo de pocos segundos.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

31J



N O T A

243419

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 11.560 del 1 de Agosto de 1957.

5. 1. Método de preparar un polímero enlazado transversalmente de una alfa-olefina, el cual comprende el calentar juntamente, a una temperatura de 120 a 200°C, un polímero lineal y substancialmente isotáctico de una alfa-olefina y un monómero vinílico capaz de polimerizarse con un mecanismo radical en presencia de una substancia capaz de suministrar radicales libres.
10. 2. Método según la reivindicación 1, en el que el polímero es propileno o buteno-1.
15. 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el monómero es estireno, divinilbenceno, butadieno u homólogos del mismo, o un acrilato, metacrilato o cloruro de vinilo.
20. 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la substancia capaz de suministrar radicales libres es un peróxido, hidroperóxido o un peréster orgánico.
25. 5. Método según la reivindicación 4, en el que dicha substancia es peróxido de benzoílo, perbenzoato de butilo terciario, peróxido de dicumilo, o un peróxido de dibutilo terciario.
6. Método según la reivindicación 4, en el que se emplea un polímero peroxidado o hidroperoxidado, siendo los radicales libres suministrados por los grupos peroxídicos o hidroperoxídicos.

31 JUL



248419

7. Método de preparar un polímero enlazado transversalmente de una alfa-olefina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de dos láminas de dibujos.

5.

Madrid, a 31 de Julio de 1.958.

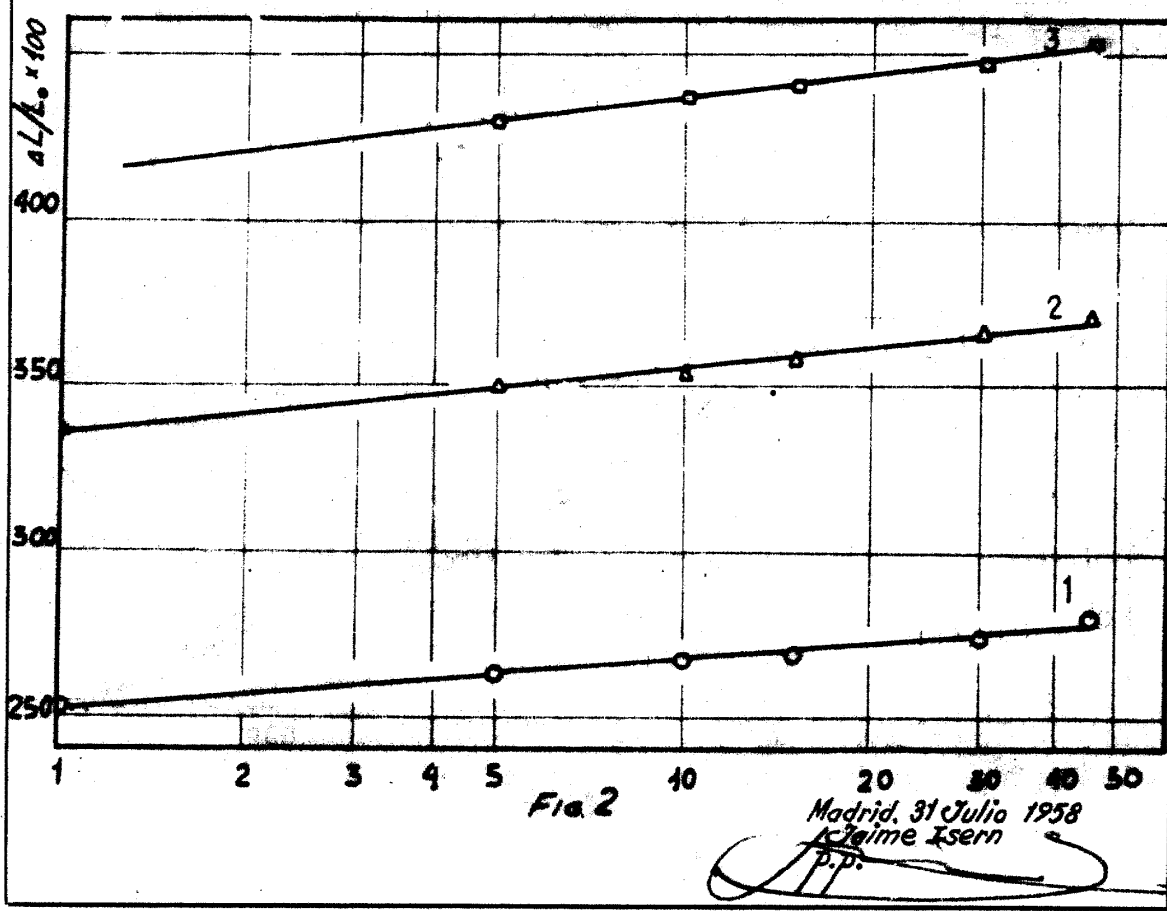
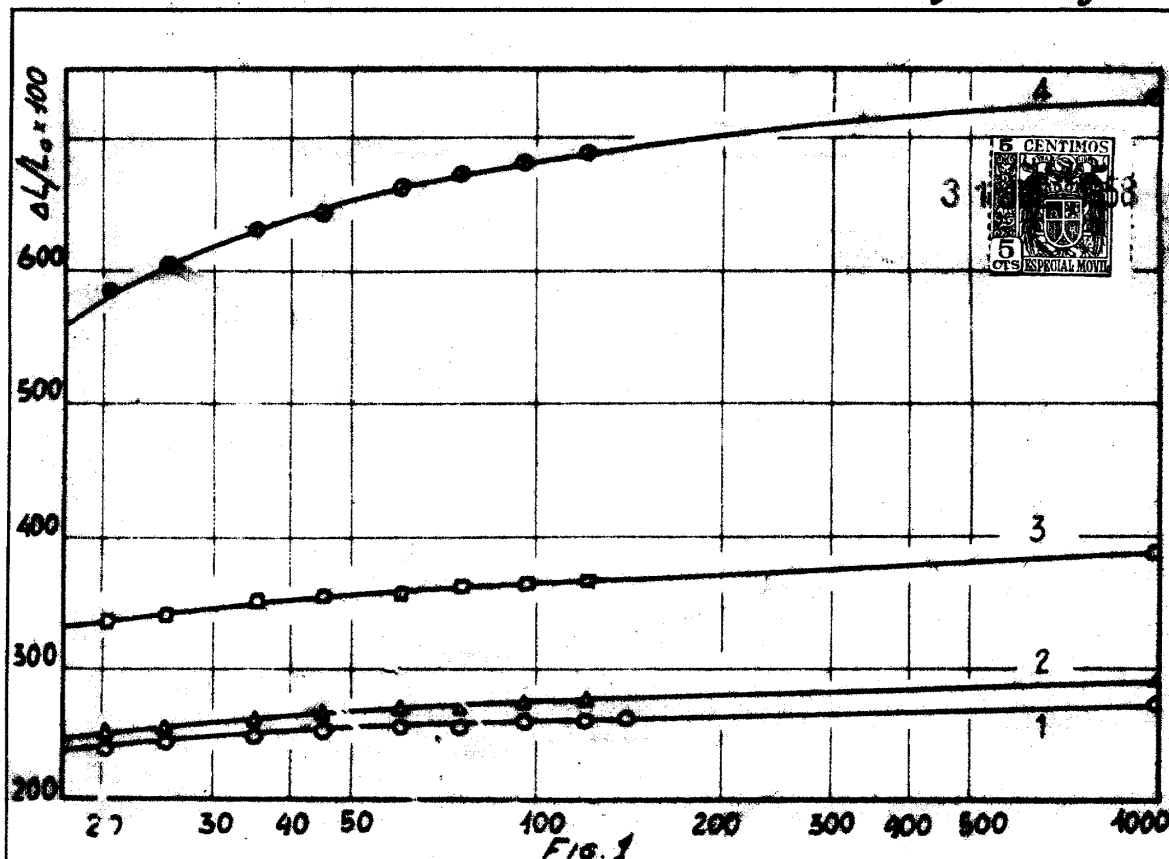
MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

p. a.

JAIMESERN MIRALLE

P. P.

tr:mo
m:mr
n:m.m.



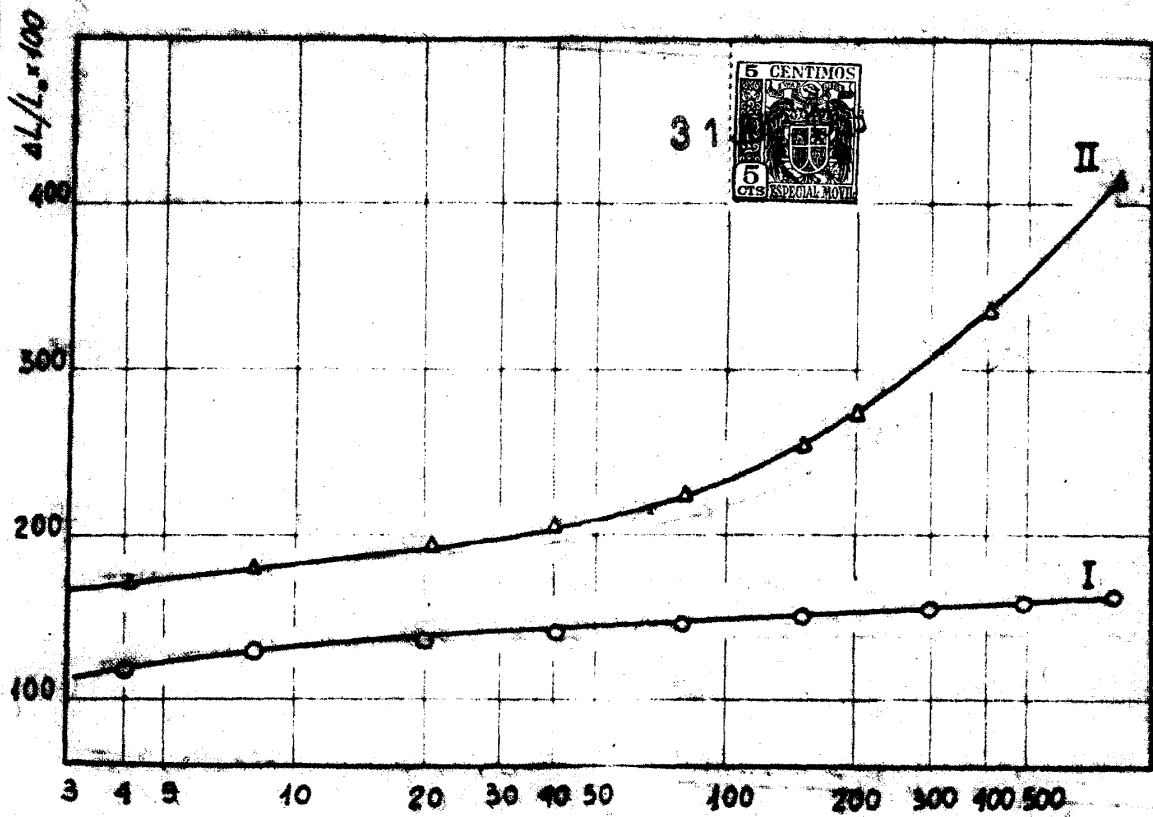


Fig. 3

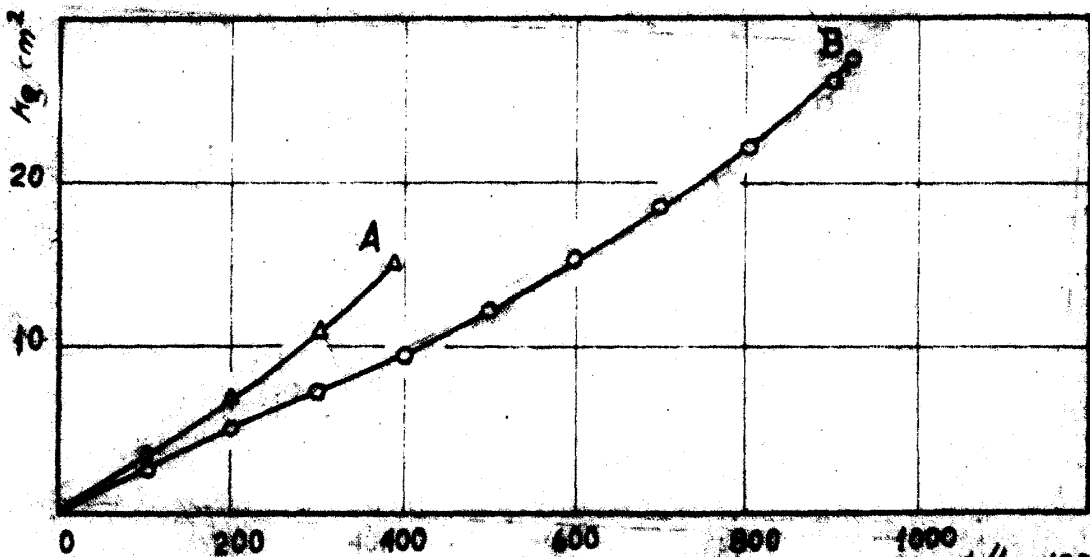


Fig. 4

Madrid, 31 Julio 1958
Jaime Isern

p.p.

dl/l. x 100