

409253

409253



PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.: C 0 8 F

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIETILENO QUE TENGA
UNA MEJORADA CAPACIDAD DE RETICULACION AL SER SOMETIDO A
UNA IRRADIACION MEDIANTE RAYOS GAMA".

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 31733 A/71,
depositada en Italia en
26 de Noviembre de 1971.

409253



La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polietileno que tenga una mejorada capacidad de reticulación al ser sometido a una irradiación mediante rayos gama.

5 Es sabido que el polietileno puede ser reticulado por irradiación mediante rayos gama y que la reticulación aumenta considerablemente las propiedades mecánicas tales como la resistencia al choque, la resistencia al envejecimiento y la resistencia a la abrasión.

10 Generalmente, la irradiación requiere una elevada cantidad de energía y períodos de tratamiento muy largos, lo cual influye considerablemente sobre el coste del producto y sobre la economía del proceso.

15 Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto principal de la presente invención, que es posible reducir considerablemente el tiempo de producción o la cantidad de energía de irradiación empleada, irradiando, además del polietileno como tal, polietileno modificado por la presencia de una pequeña cantidad de butadieno.

20 La irradiación puede efectuarse mediante empleo de cualquier fuente o cualquier tipo de irradiación. Sin embargo, el uso peculiar de rayos gama ha sido propuesto por ofrecer la posibilidad de efectuar una comparación con las técnicas conocidas.

25 Los polímeros así obtenidos se reticulan con dosis de irradiación muy inferiores a las utilizadas en polietileno corriente y dan lugar a productos tales como por

409253



ejemplo

I) polietilenos completamente reticulados (por consi-
guiente ya no termoplásticos) con períodos de tiempo de
irradiación más cortos que en el caso de polietileno con-
5 vencional. Estos polietilenos reticulados son de gran
utilidad para conductores eléctricos u otras aplicaciones
que puedan dar lugar a un recalentamiento;

II) polietilenos parcialmente reticulados pero que
tengan propiedades (choque, agrietamiento bajo tensión)
10 mejoradas con respecto al producto de partida.

Las cantidades de butadieno presentes en la cadena
polimérica son generalmente pequeñas, ya que deben ser
de un tal valor que no perjudiquen la naturaleza esencial-
mente polietilénica del producto.

15 El contenido de butadieno en el polímero suele ser
inferior al 5 % en peso.

La introducción de las pequeñas cantidades de butadie-
no arriba mencionadas se lleva a cabo de acuerdo con pro-
cedimientos bien conocidos por las personas entendidas
20 en la materia.

Por ejemplo, se puede utilizar ventajosamente el pro-
cedimiento de copolimerización descrito y reivindicado
por la misma entidad solicitante en la Patente italiana
Nº 872.540 (solicitud de Patente española Nº384.172, de-
25 positada en 21 de Septiembre de 1970), de acuerdo con el
cual se obtienen copolímeros entre una olefina y una
diolefina, conteniendo desde una cantidad mínima de dio-

409253



lefinada hasta un contenido de la misma de un 95 %, trabajando en presencia de catalizadores constituidos por compuestos de vanadio del tipo $V(NR_2)_4$ ó $V(NR_2)_2 X_2$, en los que R es un radical alquilo o cicloalquilo y X es un halógeno, y por un compuesto de aluminio del tipo $Al R_n X_{3-n}$, en el que R y X tienen el significado antedicho y $1 \leq n \leq 2$.

El procedimiento según la invención se comprenderá más fácilmente examinando los siguientes ejemplos.

10 En estos ejemplos se hace una comparación entre las proporciones de reticulación (expresadas en % gel) de copolímeros de etileno-butadieno y de polietilenos de alta densidad, con la misma dosis de irradiación y la misma viscosidad intrínseca.

15 En todos los casos se puede observar un grado de reticulación mejorado de los copolímeros con respecto a los homopolímeros de polietileno bajo las mismas condiciones. Este efecto puede ser atribuido a la presencia de insaturaciones en los copolímeros de etileno-butadieno.

20 En el presente caso la irradiación mediante rayos gama es suministrada por elementos de combustible (uranio enriquecido) ya utilizados en el reactor nuclear.

La medición de la dosis de irradiación (irradiación x tiempo) se llevó a cabo mediante un detector de ácido oxálico.

La proporción de reticulación se expresa como gel polimérico después de la extracción en xileno hirviente

409253



(140°C) durante 20 horas.

La viscosidad intrínseca se realizó en decalina a 135°C.

Ejemplo 1

5 Se utilizó la misma dosis de irradiación (2 Mrad) para irradiar un polietileno de alta densidad y un copolímero de etileno-butadieno que tenían ambos la misma viscosidad intrínseca.

Los resultados que se indican en la siguiente tabla demuestran la ventaja del copolímero de etileno-butadieno:

<u>Polímero</u>	<u>% de butadieno (en peso)</u>	<u>$[\eta]$ de partida</u>	<u>% gel después de la irradiación</u>
Polietileno	0	2,54	0
Copolímero de etileno-butadieno	1,3	2,73	24

15 Ejemplo 2

Se utilizó la misma dosis de irradiación (2 Mrad) para irradiar dos copolímeros de etileno-butadieno que contenían diferentes porcentajes de butadieno.

La siguiente tabla demuestra que la mayor cantidad de butadieno favorece la reticulación en el caso del polímero EB 53 que, por el contrario, no parecía estar favorecido debido a su viscosidad intrínseca inferior:

<u>Polímero</u>	<u>% de butadieno (en peso)</u>	<u>$[\eta]$ de partida</u>	<u>% gel después de la irradiación</u>
25 Copolímero de etileno-butadieno	0,8	1,50	0
"	1,3	1,08	10

409253

Ejemplo 3

Se utilizaron tres dosis de irradiación (2, 7 y 21 Mrad) para irradiar un polietileno comercial de alta densidad (Vestolen 6013 producido por Chemische Werke Hüls) y un copolímero de etileno-butadieno.

Las ventajas del copolímero con respecto a la proporción de reticulación en cualquiera de las dosis se indican en la siguiente tabla:

	Polímero	% de butadieno (en peso)	$[\eta]$ de partida	% gel después de la irradiación
10	Vestolen 6013 irr.			
	2 Mrad	0	1,85	0
15	Vestolen 6013 irr.			
	7 Mrad	0	1,85	44
	Vestolen 6013 irr.			
	21 Mrad	0	1,85	63
20	Copolímero de etileno-butadieno irr.			
	2 Mrad	0,8	2.00	5
	Copolímero de etileno-butadieno irr.			
	7 Mrad	0,8	2.00	70
25	Copolímero de etileno-butadieno irr.			
	21 Mrad	0,8	2.00	98

409253



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constatar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N° 31733 A/71, depositada en Italia en 26 de Noviembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la producción de un polietileno que tenga una mejorada capacidad de reticulación al ser sometido a irradiación mediante rayos gama, caracterizado porque el polietileno se polimeriza en presencia de una pequeña cantidad de butadieno.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de butadieno empleada es inferior al 5 % en peso con respecto al peso del polímero.

3ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLIETILENO QUE TENGA UNA MEJORADA CAPACIDAD DE RETICULACION AL SER SOMETIDO A IRRADIACION MEDIANTE RAYOS GAMA, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de ocho hojas mecanografiadas por

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping loops.

409253



una sola cara.

BARCELONA, 23 de Noviembre de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GÓMEZ-ACEBO Y MODET
C. D. Filmes W. Stöbel-Sidhar

RM