



411512

Int. Cl.: C08L B29D

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a una PATENTE de Introducción que por un período de diez años, para toda España, se solicita a favor de ICOA, S.A. establecida en Bilbao, c/ San Vicente, s/n, edificio Albia, piso 12º, la cual se refiere a:

"UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS"

La presente solicitud se refiere a un procedimiento de transformación de poliolefinas termoplásticas en termoestables realizado por curado o reticulación del polímero, modificación que conduce a la obtención de materiales celulares.

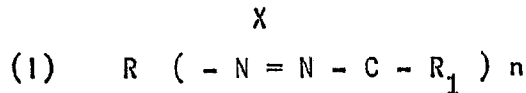
5 Es objeto del presente procedimiento procurara unos medios de curado o reticulación de resinas poliolefinas por el empleo de poliazcompuestos como una nueva y especial clase de agentes modificantes. Esta modificación de las resinas poliolefinicas permite pasar, desde materiales de bajo punto de fusión y ablandamiento, a 10 materiales con temperaturas de distorsión al calor aumentada y con mejores, resistencia química y propiedades mecánicas, y también -- bajo ciertas condiciones, a materiales poliolefinicos celulares, - rígidos o semirígidos de propiedades mejoradas.

15 La modificación reivindicada consiste en la incorporación a resinas poliolefinicas de una pequeña cantidad de compuesto poliaz y el calentamiento del conjunto para descomponer el aditivo poliaz y modificar las propiedades de la resina mediante esa - descomposición. Esta acción de los poliazcompuestos es nueva y sorprendente porque los monoazcompuestos son prácticamente inoperantes 20 en la modificación de poliolefinas. Además se ha encontrado que seleccionando adecuadamente la resina poliolefinica por sus propieda-



des de viscosidad, punto de fusión y flujos en estado fundido, y las condiciones de calentamiento con el poliazcompuesto, se obtienen -
 25 estructuras celulares de polialefina en las que el polímero se encuentra reticulado por la descomposición del poliazcompuesto utilizado.

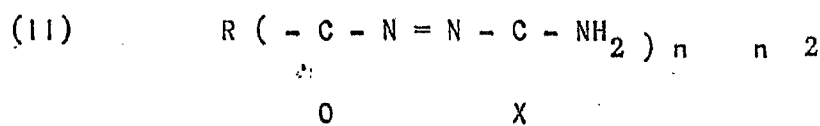
Los poliaz compuestos utilizables como agentes modificantes en este procedimiento comprenden aquellos que contienen el grupo estructural general:



30 donde R es un radical de valencia suficiente para enlazar los radicales azo; X es oxígeno (en un grupo grupo carbonilo) ó azufre -- (en un grupo tio) ó -NH- (en un grupo imino); R₁ puede ser un halógeno (como cloro, bromo, fluor), ó un radical como nitrilo amina, -
 35 hidroxilo, alcoxi, fenolico, óxido-metal (de sodio, potasio, bario, cadmio, zinc, plomo, calcio, etc.), inorgánico ó eter orgánico; n es un número entre 2 y 6. Por ejemplo cuando n=2, es un radical organico bivalente alifatico, arilo, ó heterociclico. Estos radicales R típico comprenden, pero no se limitan, a los di- y tri-radicales tales como alquilenos (dietileno, dipropileno, diexileno,
 40 trietileno y otros vinilenos y vinilidenos), arilenos (como difilenos y heterociclicos (como furilidenos),

Según un aspecto de este procedimiento reivindicador del uso de los poliazoderivados como agentes modificantes de poliolefinas, cuando,
 45 en el grupo general (1), R₁ =NH₂, las poliazcarbonamidas resultantes tienen acción reticulante y expansionante sobre los compuestos polimericos que contienen fundamentalmente enlaces entre carbonos o no tienen propiedades elastomericas. Por el contrario, los monoazcarbonamidas muy conocidas y utilizadas industrialmente según la tecnica anterior, solo tienen acción expansionante sobre
 50 estospolimeros.

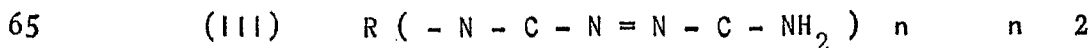
Los compuestos con el grupo general (1) reivindicados para su uso en el presente procedimiento para modificación de poliolefinas pueden obtenerse de distintas maneras. Si la configuración del grupo general (1) es de la forma:





(donde X = oxígeno, azufre o grupo NH; R = radical alifático, aromático o heterocíclico) como, por ejemplo, tetrametilen-bis (azodiformanida) y parafenilen-bis (azodiformamida), se preparan por reacción de un haluro de ácido, por ejemplo, un cloruro con una semicarbazida o tio-semicarbazida, ó aminoguanidina, -
 60 seguida de oxidación del compuesto hidrazo obtenido con algún agente adecuado, como cloro, permanganato potásico o bicromato potásico.

Si la configuración del grupo general (I), es de la forma:



(con la misma significación de símbolos de II), como por ejemplo, metilen-bis (N-fenilenazodiformamida) y totilenbis (azodiformaída), la preparación se hace por reacción de poliisocianatos con una semicarbazida, ó tiosemicarbazida, o aminoguanidina, --
 70 seguida, de oxidación de las hidrazidas resultantes.

Poliázcompuestos utilizables para la modificación de las poliolefinas según el procedimiento reivindicado son también, -
 aparte de las poliazcarbonamidad indicadas, los poliazocarbonatos, dipropilen-bis (fenilazodiformiato), dihexilen-bis (isorpropilazodiformiato), dietilen-bis (etilazodiformiato), y otras sales o éteres análogos, cuya preparación es también conocida. ---
 Este dietilen-bis (etilazodiformiato) es un diéster de un ácido etilen bisazodiarboxílico, y es un líquido naranja descomponible a 200-210°C. Calentando poliolefina con estos compuestos hasta,
 80 o casi hasta, la temperatura, de descomposición, se puede hacer la modificación o reticulación y la expansión de la poliolefina. Por un conocido método de preparación activada, la temperatura de descomposición se puede hacer la modificación o reticulación y la expansión de la poliolefina. Por un conocido método -
 85 de preparación activada, la temperatura de descomposición de éstos poliazocésteres se pueden rebajar.

Estos poliazocésteres son también de polimeros olefínicos dado que los monoazoésteres no tienen acción significativa de reticulación sobre los polimeros olefínicos.

90 La naturaleza del efectos recitulanté de los poliazoderi-



95

vados, poliazocarbonamidas y poliazoésteres, no se conocen perfectamente aunque se creen actuan de distinta forma a como lo hacen los agentes reticulantes utilizados por la técnica anterior, tales como los peróxidos orgánicos, Se supone que los poliazoderivados reticulan al descomponerse con creación de puentes hidrógeno dentro del polímero.

100

Al calentar los poliazocompuestos a la temperatura de descomposición, se genera gas nitrógeno y ocurre la reticulación antes -o casi al mismo tiempo que la descomposición.

105

La cantidad de poliazoderivado a emplear con una poliolefinas, depende del tiempo de polímero, peso molecular, estructura, y del grado de reticulación deseado, generalmente entre 0,5 - 20 partes por 100 de polímero, preferentemente 1 - 10 partes por 100. Su adición los polímeros a modificar se hace en alguna forma por amadaso, dispersado u otra adecuada. Son utilizables también varios de ellos, a la vez solos con otros agentes expansionantes o reticulantes, sólidos tales como azodiformamida, sulfonilhidrazidas, peróxidos orgánicos y con aditivos varios como antioxidantes, activadores, plastificantes, pigmentos cargas, etc.

110

Los poliazoderivados reivindicados en el presente procedimiento son usados como agentes bifuncionales de reticulación y expansión simultaneas de poliolefinas. Según las condiciones y propiedades de fusión y ablandamiento de la poliolefinas utilizada se llegará a retenciones en la masa de polímero, del gas de descomposición nulas o suficientes para llegar a una estructura celular, y en ambos casos a un polímero modificado o reticulado.

115

120

Las poliolefinas termoplásticas usadas en el presente procedimiento incluyen las de alta y baja densidad, lineales o ramificadas, amorfas ó cristalinas polietileno, polipropileno, sus copolímeros y termopolímeros, resinas de polibuteno y resinas similares termoplásticas homo y copoliméricas de C₂ - C₆, con índices de fusión 0,5 - 200.

125 XXXX

REIVINDICACIONES

MC

1ª.- UNPROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS, caracterizado por la incorporación de un poliazoderivado a una resina poliolefínica en cantidades variables de 0,5 a 20 --



- 130 partes del poliolefinica en cantidades variables de 0,5 a 20 partes del poliolefinica por cada cien partes resinas, y en donde la resina poliolefinica utilizada se selecciona de entre los grupos de los polietileno, polipropileno, copolimeros etilenopropileno y copolimeros etilenopropileno y copolimeros etilenobuteno.
- 135 2ª.- UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS, caracterizado por la reivindicación primera porque el conjunto se calienta a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre los 170º y 250º., para obtener una resina termoestable.
- 140 2ª.- UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS, caracterizado por las reivindicaciones anteriores y porque el poliazoderivado es un diéster de un ácido alquilen-bis azodicarbuxílico.
- 145 4ª.- UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS, caracterizado por las reivindicaciones anteriores y porque el poliazoderivado se selecciona del grupo consistente en dietileno-bis (dietilazodiformiato) tetrametilen-bis (azodiformimida), metilen-bis (N - fenil - azodiformimida) y tolilen - bis (azodiformimida).
- 145 5ª.- UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS, caracterizado por las reivindicaciones anteriores y porque la resina poliolefinica es una resina etilénica, el poliazoderivado es el éster dietileno-bis (etilazodiformiato) y la resina es calentada a temperaturas desde 190º a 210º C.
- 150 6ª.- UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE LAS POLIOLEFINAS, caracterizado por las reivindicaciones anteriores porque la resina poliolefinica es una resina expansible por gas y retentiva de gas, y donde el poliazoderivado es calentado a una temperatura suficiente para que se descomponga y actúe como reticulante y genere un gas mediante el cual se obtiene una resina celular poliolefinica.
- 155 7ª.- UN PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION DE POLIOLEFINAS.

Tal y como queda descrito en la presente memoria descriptiva que consta de cinco hojas mecanografiadas, escritas por una sola cara.

me

Madrid, 10 de Febrero de 1974.

Por ACOA, S. A.
P. A.