

3 FEB. 1978

ES

11	NUMERO	448.965
21	FECHA DE PRESENTACION	16 JUN. 1976

A1



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	587.482		16 Junio 1975		U.S.A.

37	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F		- - -

34	TITULO DE LA INVENCION
	"Método para mejorar la tratabilidad de las poliolefinas"

31	SOLICITANTE (S)
	ROHM AND HAAS COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.

32	INVENTOR (ES)
	William Henry Harrop, David Witiak y Rusell A. Labar

33	TITULAR (ES)

34	REPRESENTANTE
	M. Curell Suñol

U.S. Serial No. 587.482 Case No. 75-76-SPA
EX-GB-III

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

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A., por "Método para mejorar la tratabilidad de las poliolefinas", con prioridad de la solicitud norteamericana 587.482 de fecha 16 Junio 1975. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

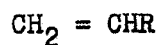
10. Esta invención se refiere a un procedimiento relativo a composiciones poliolefinicas que contienen coadyuvantes acrílicos poliméricos de tratamiento. Más particularmente, la invención se refiere a un método para mejorar la tratabilidad de las poliolefinas. - - - - -

15. En la solicitud de patente española 438.972 del mismo solicitante, presentada el 30 Junio 1975, se han sugerido polímeros acrílicos, en general, como coadyuvantes de tratamiento para poliolefinas. Sin embargo, algunos polímeros acrílicos no se comportan tan bien como otros como coadyuvantes de tratamiento. - - - - -

20. Los inventores han hallado que ciertos nuevos polímeros acrílicos dan una tratabilidad inesperadamente buena a

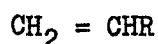
las poliolefinas. - - - - -

Según la invención se provee a la preparación de una composición poliolefínica modificada que comprende una mezcla de un polímero de una o más olefinas de la fórmula: -



- 5. en la que R es H ó $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ y n es 1 a 4, y una cantidad menor de un polímero acrílico de uno o más metacrilatos de alquilo con C_{10} a C_{22} y uno o más de los siguientes comonomeros: ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de isobornilo. La invención provee también a la mejora de la trat
- 10. bilidad de las poliolefinas, comprendiendo mezclar con ellas tal polímero acrílico. - - - - -

Las poliolefinas pueden polimerizarse a partir de monómero o monómeros de la fórmula general - - - - -



- 15. en que R es H ó $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ y n es 1 a 4. Se incluyen así el polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno y polihexeno de alta y de baja densidad. El mayor peso molecular de las poliolefinas, especialmente el peso molecular superior a 600.000, da los mayores problemas de tratamiento sin el modificador preparado y utilizado según la invención. - - - - -

- 20. Si bien anteriormente se consideraba, y desde lue

go lo es, útil cualquier polímero acrílico, los polímeros de una o más cadenas largas, es decir los metacrilatos de alquilo con C₁₀ a C₂₂ y ácido acrílico y/o ácido metacrílico han demostrado ser sorprendente e inesperadamente útiles y dar una mejora significativa respecto a otros polímeros acrílicos, tales como los revelados en la solicitud anterior, mencionada más arriba. Los más preferidos son aquéllos en que la relación de peso de los metacrilatos de alquilo al ácido acrílico es de 91:9 a 87:13. Son ejemplos de metacrilatos de alquilo de cadena larga útiles los metacrilatos IDMA (isodecilo), LMA (laurilo), SMA (estearilo) y CEMA (cetileicosilo). El CEMA es una mezcla de metacrilatos de cetilo, estearilo y eicosilo. - - - - -

El ácido metacrílico es el comonomero preferido pero el ácido acrílico y el metacrilato de isobornilo son también útiles y pueden también utilizarse mezclas de dos cualesquiera o de los tres. - - - - -

Los inventores han hallado que con cantidades en peso inferiores a unos 9 por ciento de unidades distintas de los metacrilatos de alquilo en el polímero, el comportamiento empeora rápidamente. Hasta unos 13 por ciento, ha resultado un comportamiento muy bueno pero a niveles de 15 por ciento y superiores el comportamiento también empeora rápidamente. - - - - -

Preferentemente, el peso molecular medio del polí

mero acrílico (\bar{M}_v) es de por lo menos unos 100.000 y por de bajo de 1.000.000, y el polímero se produce preferentemente por polimerización en una sola etapa mediante polimerización convencional con radicales libres. - - - - -

5. El polímero acrílico es útil a dosis tan bajas como de 1% en peso de la composición total de poliolefina/polímero acrílico para mejorar la tratabilidad de las poliolefinas. Si bien no existe límite superior en las dosis que aumentan la tratabilidad, no es económicamente ventajoso utilizar más del 25%. Usualmente menos del 1% da una mejora demasiado pequeña en el tratamiento para ser interesante. - - -

10. Las composiciones poliolefínicas modificadas preparadas y utilizadas según la invención son muy adecuadas para el moldeo por inyección, la extrusión de películas y el moldeo por insuflado. Cuando se desean espumas, pueden prepararse por incorporación de un agente espumante químico o físico y de otros aditivos bien conocidos, tales como agentes nucleantes en partículas, y extruirse, moldearse por inyección o moldearse por compresión. La adición del polímero acrílico mejora inesperadamente la resistencia en caliente y el alargamiento de las poliolefinas. - - - - -

15. Los siguientes Ejemplos se presentan para ilustrar algunas realizaciones específicas preferidas de la invención. En los Ejemplos "partes" significa partes en peso a menos que se indique lo contrario. - - - - -

20.

25.

EJEMPLO I

- En un matraz de tres cuellos se introducen 49,5 partes (en peso) de acetato de butilo, 40,2 partes de metacrilato de cetileicosilo y 4,5 partes de ácido metacrílico.
5. La disolución se calienta a 90°C y se purga con N₂ durante 15 minutos a un caudal de 0,5 SCFH. A la disolución se le añade un total de 0,2 partes de peróxido de benzoilo en 3,2 partes de acetato de butilo en tres porciones iguales a las 0,1 y 2 horas del inicio de la reacción. La reacción se mantiene a
10. 90°C con agitación completa de la reacción. A las 5 y 7 horas del inicio de la reacción, se añade un total de 0,1 partes de peróxido de lauroilo en 2,3 partes de acetato de butilo a porciones iguales. La reacción se termina al cabo de ocho horas. El producto se aísla por eliminación del disolvente. El
15. producto resultante preparado de esta manera dio una viscosidad intrínseca estimada a 30°C en ácido sulfúrico al 102% de 0,25 a 0,35 correspondiente a Mv de 500.000 a 700.000. - - -

EJEMPLOS II a XI

- A una resina no modificada de polipropileno (fluencia en fusión 12 g/10 min) se le añade el sistema copolimérico metacrilato (C₁₀-C₂₂)/ácido metacrílico, descrito en el Ejemplo I, a la dosis de 10 partes por cien (p.c.). Los materiales se mezclan a mano y se introducen en una laminadora con dos rodillos. Las muestras se laminan a 177°C durante 4
25. minutos. La Tabla I da los resultados de la valoración. Se realizaron otros polímeros, como se describen en la Tabla,

por medio de un método similar y se valoraron de manera similar con los resultados indicados. -----

5. Los resultados relativamente malos, obtenidos utilizando ácido acrílico como comonomero (Ejemplo X), se consideran atribuibles al peso molecular relativamente inferior de la muestra ensayada. Cuando se tiene en cuenta este factor, resulta claro que los resultados fueron lo bastante buenos para confirmar que el ácido acrílico es un comonomero útil. -----

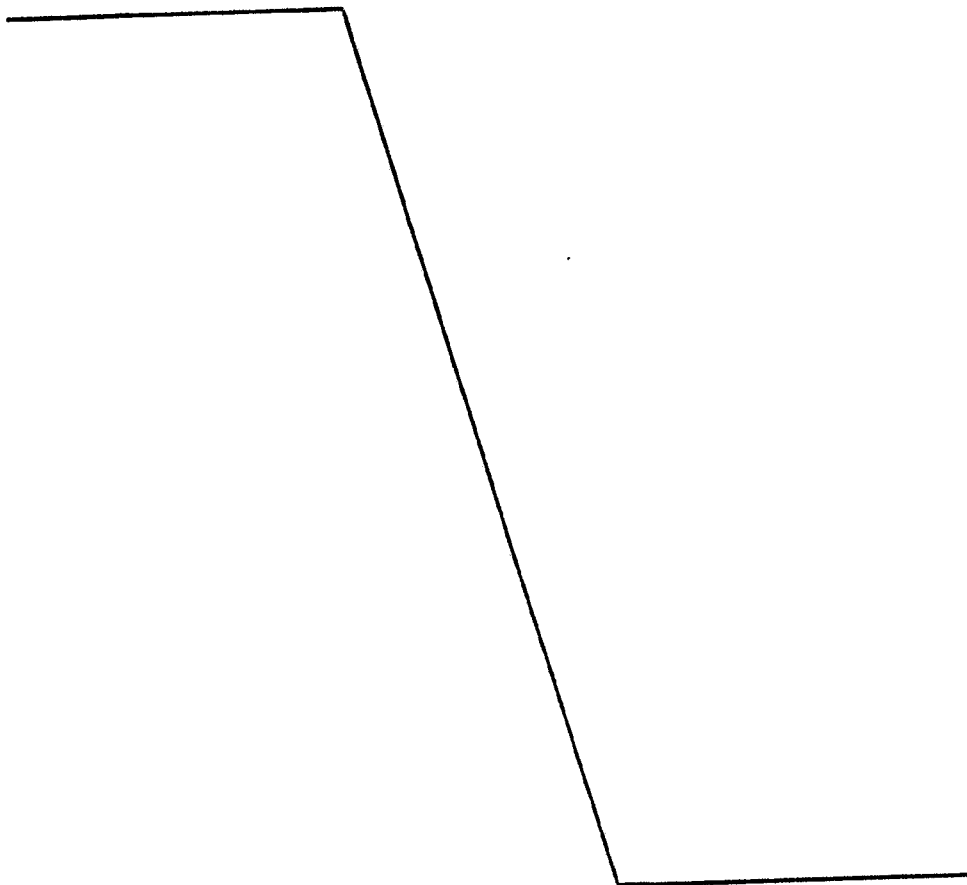


TABLA I

Efecto¹ de modificadores² acrílicos sobre el tratamiento de polipropileno

<u>Composición</u>	<u>Ejemplo No</u>	<u>Características de tratamiento</u>	<u>Ejemplo No</u>	<u>Tratamiento</u>
Polipropileno		10 CEMA (100)	Comparativo	8
CEMA/MAA (92/8) ³	III	8 SMA (100)	Comparativo	8
CEMA/MAA (91/9)	IV	6 IMA (100)	Comparativo	7
(90/10)	II	2 IMA/MAA (90/10)	VIII	4
(89/11)	V	2 SMA/MAA (90/10)	IX	3
(88/12)	VI	2 i-DMA/MAA (90/10)	X	3
CEMA/AA (90/10)	VII	8 CEMA/i-BoMA (90/10)	XI	4

¹ Tratamiento óptimo = 1; caso más desfavorable = 10

² CEMA = metacrilato de cetileicosilo; SMA = metacrilato de estearilo; IMA = metacrilato de laurilo; i-DMA = metacrilato de isodecilo; i-BoMA = metacrilato de isobornilo; MAA = ácido metacrílico; AA = ácido acrílico

³ % Peso

EJEMPLO XII

A una resina de polipropileno no modificado (fluencia en fusión 2 g/10 min) se le añade el copolímero CEMA/MAA (90/10) preparado como se ha descrito en el Ejemplo I a una dosis de 10 p.c. Se añade también azobisformamida, un agente espumante químico, a una dosis de 0,5-1 p.c. El material mezclado a mano se extruye en una extrusora normal de 2-5 cm que trabaja a las siguientes temperaturas (°C): Z(1) 188°, Z(2) 210°, Z(3) 221° y la matriz 182°C. Los resultados se presentan en la Tabla II. - - - - -

TABLA II
DENSIDAD DE LA ESPUMA EXTRUIDA¹ RESPECTO
AL CAUDAL DE LA EXTRUSORA

<u>Caudal (g/min)</u>	<u>Densidad del poli propileno (g/cc)</u>	<u>Densidad del PP modificado (g/cc)</u>
35	0,60	0,56
50	0,50	0,45
65	0,65	0,47
80	0,78	0,43

¹Todas las muestras tenían una superficie lisa.

EJEMPLO XIII

A una resina de polipropileno no modificado (fluencia en fusión 4 g/cc) se le añade el copolímero CEMA/MAA (90/10) descrito en el Ejemplo I a la dosis de 10 p.c. Los

5. materiales se mezclan a mano y se añaden a una laminadora con dos rodillos. Se prensan los productos laminados para formar láminas de 20 x 20 x 0,1 cm. Una lámina prensada se fija en un soporte metálico que tiene un orificio de 15 x 15 cm. El soporte con la lámina queda soportado horizontalmente en una estufa ajustada a 190°C. La combadura de las láminas no modificada y modificada se da en la Tabla III (no se colocó peso sobre la parte superior de la lámina). - - - - -

TABLA III
COMBADURA DEL POLIPROPILENO EN FUNCION
DEL TIEMPO EN LA ESTUFA

<u>Tiempo en la estufa (min)</u>	<u>Polipropileno (cm)</u>	<u>PP modificado (cm)</u>
4	4,6	2,5
5	7,6	2,5
6	7,6	3,3
7	15	6,4

EJEMPLO XIV

10. Las láminas calentadas descritas en el Ejemplo XIII se conforman al vacío en un molde preconstituido. Las muestras de polipropileno modificado CEMA/MAA (90/10) presentaron una estabilidad dimensional y una fluencia más uniforme cuando se compararon con el polipropileno no modificado.-

- 15.

EJEMPLO XV

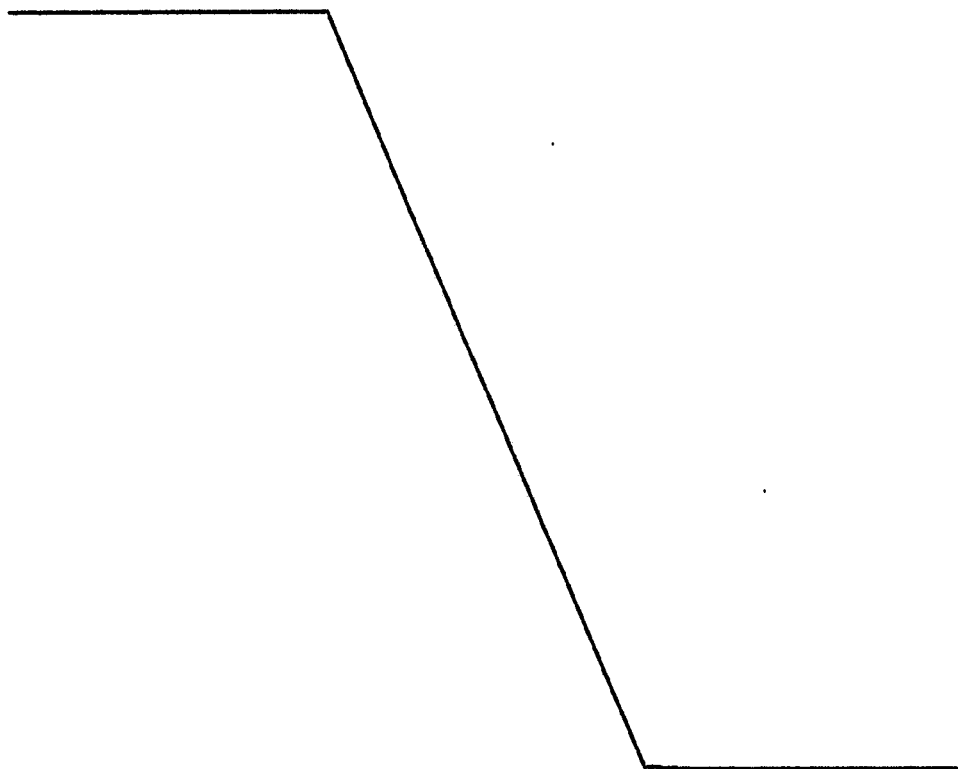
A una resina de polipropileno no modificado (fluencia

cia en fusión 2 g/cc) se le añade el copolímero de CEMA/MAA (90/10) descrito en el Ejemplo I a la dosis de 5 p.c. Los materiales se mezclan a mano y se extruyen en una extrusora normal de 2,5 cm provista de accesorios de moldeo por insuflado. Los semielaborados extruidos de la resina modificada tienen significativamente más estabilidad dimensional y reducción de la combadura, cuando se comparan con la resina de polipropileno no modificado. Pueden obtener fácilmente botellas de espesor uniforme con la resina modificada. - - - - -

5.

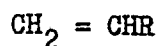
10.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Método para mejorar la tratabilidad de las poliolenas, caracterizado porque habiéndose obtenido al menos un polímero de polimerización de una o más olefinas de la fórmula: - - - - -



- en que R es H ó $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ y n es 1 a 4, se le(s) incorpora una cantidad relativamente pequeña de un polímero acrílico de uno o más metacrilatos de alquilo con C_{10} a C_{22} y de uno o más de los comonómeros siguientes: ácido acrílico, ácido metacrílico y metacrilato de isobornilo. - - - - -

- 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero acrílico es un polímero de 91 a 87% en peso del metacrilato o de los metacrilatos alquílicos y de 9 a 13% en peso del o de los comonómeros. - - - - -

- 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero acrílico es un polímero de 90% en peso de metacrilatos de cetil/sicosilo y de 10% en peso de ácido metacrílico. - - - - -

- 4.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero acrílico es un copolímero de metacrilato de isodecilo/ácido metacrílico. - - - - -

5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero acrílico tiene un peso molecular (\bar{M}_v) de por lo menos 100.000. - - -

5. 6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la poliolefina es polipropileno. - - - - -

10. 7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la poliolefina y el polímero acrílico se hallan presentes en una relación en peso de 100:1 a 4:1. - - - - -

8.- "METODO PARA MEJORAR LA TRATABILIDAD DE LAS POLIOLEFINAS". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 16 JUN. 1976

P.A. M. CURELL SUÑOL

maf.