



ESPAÑA

22 JUL 1977

PATENTE DE INVENCION

NUMERO	452.343
FECHA DE PRESENTACION	

10 A 1

30 PRIORIDADES 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 45 780.0	13 Octubre 1975	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J, C08L, C08K	

54 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la reticulación de poliolefinas".

71 SOLICITANTE (ES)

PEROXID-CHEMIE GmbH.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

8023 Hüllriegelskreuth bei München (Alemania)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Rudolf Amtmann, Dr. Hans Seidl y Hansjoachim Twittenhoff

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Carlos Fernández Candelas

El invento concierne a un procedimiento para la reticulación de poliolefinas mediante alcanos sustituidos con fenilo. Las poliolefinas son conocidas de modo general y se distinguen por sus propiedades termoplásticas. Es sabido, además, que por reticulación de estos polímeros -
5 se disminuye su solubilidad y su carácter termoplástico, y resultan una estabilidad acrecentada frente al calor, al frío, a los productos químicos y dimensional así como una tendencia reducida a la formación de grietas.

10 Para la reticulación de poliolefinas se conocen dos diferentes métodos técnicamente realizables. La reticulación se logra por vía física mediante radiaciones ricas en energía o bien por vía química por adición de sustancias formadoras de radicales. Como sustancias formadoras de radicales para la reticulación de polímeros de olefinas se utilizaron hasta ahora principalmente peróxidos orgánicos. Aunque numerosos peróxidos orgánicos provocan una reticulación de poliolefinas, no obstante, estos compuestos manifiestan considerables desventajas.

20 Con el fin de poder desarrollar plenamente su actividad, un agente de reticulación debe ser incorporado en la poliolefina a reticular y distribuido en ella - homogéneamente. A las temperaturas de mezclado relativamente altas, necesarias para ello, muchos peróxidos ya -
25 son tan inestables desde el punto de vista térmico que no es posible una distribución e incorporación homogénea como condición previa para una reticulación unifor-

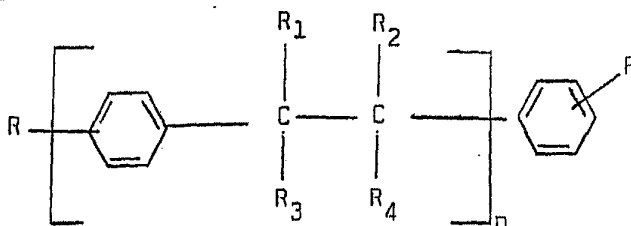
me, y por ejemplo en el caso del peróxido de benzoílo aparece incluso una descomposición explosiva a estas temperaturas. Otros peróxidos presentan a las temperaturas de reblandecimiento del polímero velocidades de descomposición muy elevadas. Por esta razón reticulan al polímero con tanta rapidez e intensidad que de este modo se obstaculizan o se hacen imposibles las siguientes etapas de tratamiento y transformación. Por ejemplo, esto ocurre en el caso de la extrusión, apareciendo ya durante el proceso de plastificación un aumento indeseable de la viscosidad y paralelamente a ello un consumo de fuerza acrecentado, que no sólo desgasta las máquinas de transformación y provoca un acrecentado consumo de energía, sino que incluso provoca un completo bloqueo de las máquinas con una eventual parada total de las mismas. Los mejores resultados en el caso de la reticulación se logran con peróxidos de dialcohilo y diaralcohilo, por ejemplo con peróxido de di-(butil terciario) (DTBP) o peróxido de dicumilo (DCP) y por lo tanto éstos son preferidos. El DTBP manifiesta ciertamente buena actividad para reticulación, pero por otro lado posee una volatilidad tan grande que se establecen límites para su utilización. Por otro lado el DCP puede ser utilizado en condiciones de transformación normales sólo aceptando una considerable contaminación del ambiente, ya que como producto principal de descomposición se forma acetofenona, que comunica a los productos terminados y al ambiente un olor extraordinariamente in-

tenso y desagradable.

Con el fin de hacer posible una incorporación, distribución y reticulación intensas con tales peróxidos sin sobrepasar la temperatura de iniciación, de acuerdo
5 con la DT-OS 16 79 826 se debe llevar a cabo esta etapa - en autoclaves de alta presión costosas y extraordinaria - mente complicadas con aplicaciones de presión hasta de - 10.000 atmósferas. Por lo tanto, faltan agentes de reti - culación apropiados para poliolefinas que ya puedan ser -
10 incorporados en el polímero sin problemas antes de la con - formación, sin producir un grado de reticulación que obs - taculice la transformación en el caso del calentamiento - por encima del punto de reblandecimiento del polímero, que es necesario para la incorporación en la mezcla y la con -
15 formación, sino que sólo se conduzca a la reticulación a temperatura todavía más elevada. Esto ocurre especialmen - te con polietilenos de alta densidad, que poseen puntos - de fusión de 127° o superiores y que en el caso de la - transformación antes y durante la conformación están sometidos a temperaturas de 150 hasta 240°C, y en parte inclu -
20 so a 320°C (BASF Technisches Merkblatt M 2191 d, 81313 Ma - yo 1969).

Las desventajas expuestas son a fin de cuentas consecuencias de la estructura química de los agentes de
25 reticulación peroxídicos. Se conocen ciertamente también compuestos sin agrupación peroxídica que se diferencian de esta estructura química, los cuales son capaces de la

generación de radicales por desdoblamiento de enlaces car-
 bono-carbono. Aquí, la formación de radicales libres está
 limitada a casos en los cuales está debilitado por susti-
 tuyentes contiguos apropiados al enlace C-C, en caso con-
 5 trario estable. Los radicales producidos de este modo son
 de modo típico radicales sustituidos con arilo. Si bien -
 tales radicales fueron utilizados también para la inicia-
 ción de polimerizaciones con compuestos olefínicamente in-
 saturados (memoria de patente de los Estados Unidos - -
 10 3.066.115), no obstante no son utilizados en general para
 la iniciación de reacciones por radicales, ya que son des-
 critos más bien como reactivos de rotura de cadena o, por
 ejemplo, tal como se expone en la memoria de patente bri-
 tánica 1.221.822, y en las memorias de patente alemanas -
 15 1.272.533 y 1.270.803, encuentran utilización para la pi-
 rofugación o protección contra la llama. Es misión del in-
 vento eliminar los defectos arriba expuestos. Esta misión
 se resuelve mediante el procedimiento de reticulación de-
 finido en las reivindicaciones. Se basa en el sorprenden-
 20 te descubrimiento del hecho de que compuestos de la fórmu-
 la general I



25 en la que cada radical R, independientemente entre ellos,
 significa hidrógeno, un grupo alcoholo con 1 a 6 átomos -

de carbono o un grupo alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono, y n significa un número de 1 a 5 y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , independientemente entre sí, significan cada uno un átomo de H o un grupo alcoholilo con 1 a 6 átomos de carbono, representando al menos 2 de los sustituyentes R_1 hasta R_4 un grupo alcoholilo, son capaces de provocar reacciones de sustracción de H en compuestos saturados, tal como los que constituyen las poliolefinas, y de dar lugar a reacciones de reticulación. Por esta razón los compuestos de la fórmula general I son apropiados para la reticulación de poliolefinas, disminuyéndose considerablemente o eliminándose de modo total las desventajas expuestas, que aparecen en el caso de los agentes de reticulación conocidos. Los compuestos son capaces de desdoblar el enlace C-C central en el margen de temperaturas de aproximadamente 170 hasta aproximadamente 400°C. Dentro del margen de temperaturas de aproximadamente 170 hasta aproximadamente 300°C preferido para la reticulación, los tiempos de vida media de estos compuestos se encuentran entre aproximadamente 10 y aproximadamente 0,1 horas. A causa de sus largos tiempos de vida media junto al límite inferior del margen de temperaturas de utilización, estos pueden ser incorporados bien a temperaturas de aproximadamente 180°C, sin que aparezcan una apreciable descomposición y una reticulación incipiente de la poliolefina por esta razón. Por encima de 190°C los compuestos ya son claramente más activos, pero también a esta temperatura e incluso a temperaturas -

todavía mayores (véase Ejemplo 2) sigue pudiéndose reali-
 zar satisfactoriamente la incorporación, sin que con los
 tiempos necesarios para ello aparezca una apreciable re-
 ticulación, que se manifiesta por una elevación de la re-
 5 sistencia al amasado. Debido a este comportamiento depen-
 diente de la temperatura, los compuestos a utilizar de -
 acuerdo con el invento son especialmente atractivos para
 la reticulación de poliolefinas.

Ejemplos típicos de compuestos a utilizar de -
 10 acuerdo con el invento son 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano,
 2,3-dipropil-2,3-difenilbutano, 2,3-dibutil-2,3-difenilbu-
 tano, 2,3-dihexil-2,3-difenilbutano, 2-metil-3-etil-2,3-dif-
 fenilbutano, 2-metil-2,3-difenilbutano, 2,3-difenilbutano,
 2,3-dimetil-2,3-di-(para-metoxifenil)-butano, 2,3-dimetil-
 15 2,3-di-(para-metilfenil)-butano, 2,3-dimetil-2-metilfenil-
 3- \int para-2',3'-dimetil-3'-metilfenil-butil)-fenil \int -buta-
 no, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 3,4-dietil-3,4-difenil
 hexano, 3,4-dipropil-3,4-difenilhexano, 4,5-dipropil-4,5-
 difeniloctano, 2,3-diisobutil-2,3-difenilbutano, 3,4-dii-
 20 sobutil-3,4-difenilhexano, 2,3-dimetil-2,3-di- \int para-(ter-
 butil)-fenil \int -butano, 5,6-dimetil-5,6-difenildecano, 6,7-
 dimetil-6,7-difenildodecano y 7,8-dimetil-7,8-di-(metoxi-
 fenil)-tetradecano, etc.

Como poliolefinas se entienden dentro del marco
 25 del invento los homopolímeros y copolímeros de etileno, -
 propileno y butileno, tales como por ejemplo polietileno,
 copolímeros de etileno y propileno, polibutileno y simila

res. Preferentemente los compuestos de la fórmula general I se utilizan en el caso de los polímeros que no contienen ya ningún otro grupo insaturado.

La reticulación propiamente dicha se efectúa por mezclado, en general por amasado, de los compuestos a utilizar de acuerdo con el invento en el polímero a reticular a una temperatura que se encuentra por encima del punto de reblandecimiento del polímero, y por subsiguiente elevación de la temperatura hasta el margen de temperaturas arriba indicado.

Preferiblemente se utilizan compuestos de la fórmula general I, en los cuales R_1 hasta R_4 representan todos ellos grupos alcoholilo. Se prefieren especialmente entre los grupos alcoholilo, a su vez, los grupos metilo, etilo, isobutilo y butilo terciario. Las cantidades en cada caso necesarias y las temperaturas a utilizar dependen del compuesto para reticulación que se utilice y del tipo de la composición, especialmente del tipo de los plastificantes y de otros aditivos contenidos en ella.

Mediante unos pocos ensayos previos se pueden determinar con facilidad las condiciones de temperatura, tiempo y cantidad en cada caso más favorable. En tal caso, se emplea en general entre 0,1 y 5% en peso del agente de reticulación, referido al peso de la poliolefina. No obstante, en casos especiales se pueden utilizar también cantidades menores y mayores..

Los compuestos utilizados de acuerdo con el in -

vento proporcionan la importante ventaja de que no tiene lugar ninguna reticulación prematura justo por encima del punto de reblandecimiento del polímero. De este modo los compuestos pueden ser incorporados en el polímero fundido por ejemplo en un margen de temperaturas no accesible hasta ahora situado muy por encima del punto de reblandecimiento del polímero, y pueden ser distribuidos homogéneamente en tal polímero, incluso manteniendo programas de funcionamiento y de temperatura usuales y experimentados en la práctica, para máquinas de transformación habituales, sin que mediante una prematura reticulación se obstaculicen la incorporación por mezclado o las subsiguientes etapas de conformación.

Los compuestos utilizados de acuerdo con el invento son superiores a otros agentes de reticulación hasta ahora conocidos además en el hecho de que a diferencia de los mismos, por razón de su composición química pertenecen como compuestos hidrocarbonados puros a la misma clase de compuestos que los polímeros a reticular y, por lo tanto, son especialmente compatibles con el material polimérico e incluso pueden ser añadidos ya durante distintas etapas de la preparación del polímero propiamente dicho, sin perturbar. Los compuestos utilizados de acuerdo con el invento se distinguen, a diferencia de los agentes de reticulación hasta ahora utilizados, también por una difícil volatilidad, especialmente grande y por una carencia de olor. Asimismo son esencialmente más

sencillos de manipular, y debido a su inocuidad no plantean ningún tipo de problemas para el almacenamiento.

Los siguientes ejemplos explican el invento.

La realización de los ensayos de reticulación -
5 se efectuó en el plastógrafo de Brabender, cuyo modo de -
trabajo está descrito detalladamente en la DT-AS 11 89 710
columna 4, líneas 45 y siguientes. Todos los ensayos se -
realizaron en el mismo margen de medición del aparato -
PL-3 S de 1:2,5 con cabezal de báscula x 5. En el margen
10 de medición seleccionado 400 unidades de plastógrafo sig-
nifican 1 mkp. El número de vueltas de la amasadora fue -
de 80 rpm. En los ejemplos, el porcentaje significa siem-
pre porcentaje en peso. La alimentación en la cámara ama-
sadora fue siempre de 55 gramos de poliolefina.

15 Como temperatura límite para la incorporación -
exenta de reticulación se establece la temperatura de cha-
muscado TS y se define como la temperatura a la que en el
espacio de 10 minutos después de haber añadido el agente
de reticulación se registra el primer débil aumento de la
20 resistencia al amasado.

Como medida de la actividad para la reticulación
F sirve el cociente $F = \frac{\gamma_{\max}}{\gamma_0}$ en donde γ_{\max} represen-
ta la resistencia al amasado del polímero reticulado antes
de iniciarse una eventual degradación térmica y γ_0 repre-
25 senta la resistencia al amasado del polímero no reticula-
do.

Como temperatura de incorporación T_E se conside-

ra la temperatura a la que después de un trabajo de amasado previo de 10 minutos el polímero ha alcanzado la resistencia al amasado constante que le corresponde a la oportuna temperatura. En este caso, se presenta incluso una masa fundida homogénea, en la cual se pueden incorporar con facilidad los aditivos.

EJEMPLO I

Utilizando un polietileno usual en el comercio ($d = 0,956$, índice de fusión 22 g/10 minutos) fueron incorporados en cada caso 55 gramos en la amasadora del plastógrafo de acuerdo con la descripción que antecede. Como temperatura de incorporación T_E se escogió la de 180°.

Ensayo 1

En este caso se añadió a la masa fundida 1% de dicumilperóxido. Aumentó inmediatamente la resistencia al amasado. $T_s \ll T_E$.

Ensayo 2

En condiciones de ensayo iguales se añadió a la masa fundida 1% de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano. Después de 30 minutos no se observó ningún aumento de la resistencia al amasado.

Ensayo 3

Se procedió igual a como se describe en el Ensayo 2, pero se aumentó a 3% la cantidad empleada de 2,3-

dimetil-2,3-difenilbutano. Tampoco después de 30 minutos se observó todavía ningún aumento de la resistencia al amasado.

Ensayo 4

5 Análogamente al Ensayo 1 se añadió a la masa fundida 1% de 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano. Después de amasar durante 30 minutos no se observó ningún aumento de la resistencia al amasado.

Ensayo 5

10 Se procedió análogamente al Ensayo 4, pero con adición de 3% de 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano. Después de amasar durante 30 minutos no se observa todavía ningún aumento de la resistencia al amasado.

15 Estos ensayos comparativos muestran que los compuestos utilizados de acuerdo con el invento a diferencia del DCP permiten una incorporación totalmente homogénea en el polímero, sin que en tal caso aparezca una reticulación previa indeseable.

EJEMPLO II

20 Utilizando un polietileno usual en el comercio ($d=0,960$, índice de fusión 20 g/10 minutos) se introdujeron de acuerdo con la descripción precedente en cada caso 55 gramos en la amasadora del plastógrafo. Como temperatura de incorporación T_c se escogió la de 215°.

Ensayo 1

La incorporación de 1% de dicumilperóxido plantea dificultades. Se observa un inmediato aumento de la resistencia al amasado. $T_s \ll T_E$.

5 Ensayo 2

En lugar de DCP se añade 1% de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano y se amasa durante 30 minutos. No se observa ningún aumento de la resistencia al amasado.

Ensayo 3

10 En lugar de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano se añade 1% de 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano. Después de 30 minutos todavía no se observa ningún aumento de la resistencia al amasado.

EJEMPLO III

15 Utilizando un polietileno usual en el comercio ($d = 0,96$, índice de fusión 20 g/10 minutos) se introdujeron en la amasadora del plastógrafo en cada caso 55 gramos de acuerdo con la descripción que antecede. Como temperatura de incorporación T_E se escogió la de 280°.

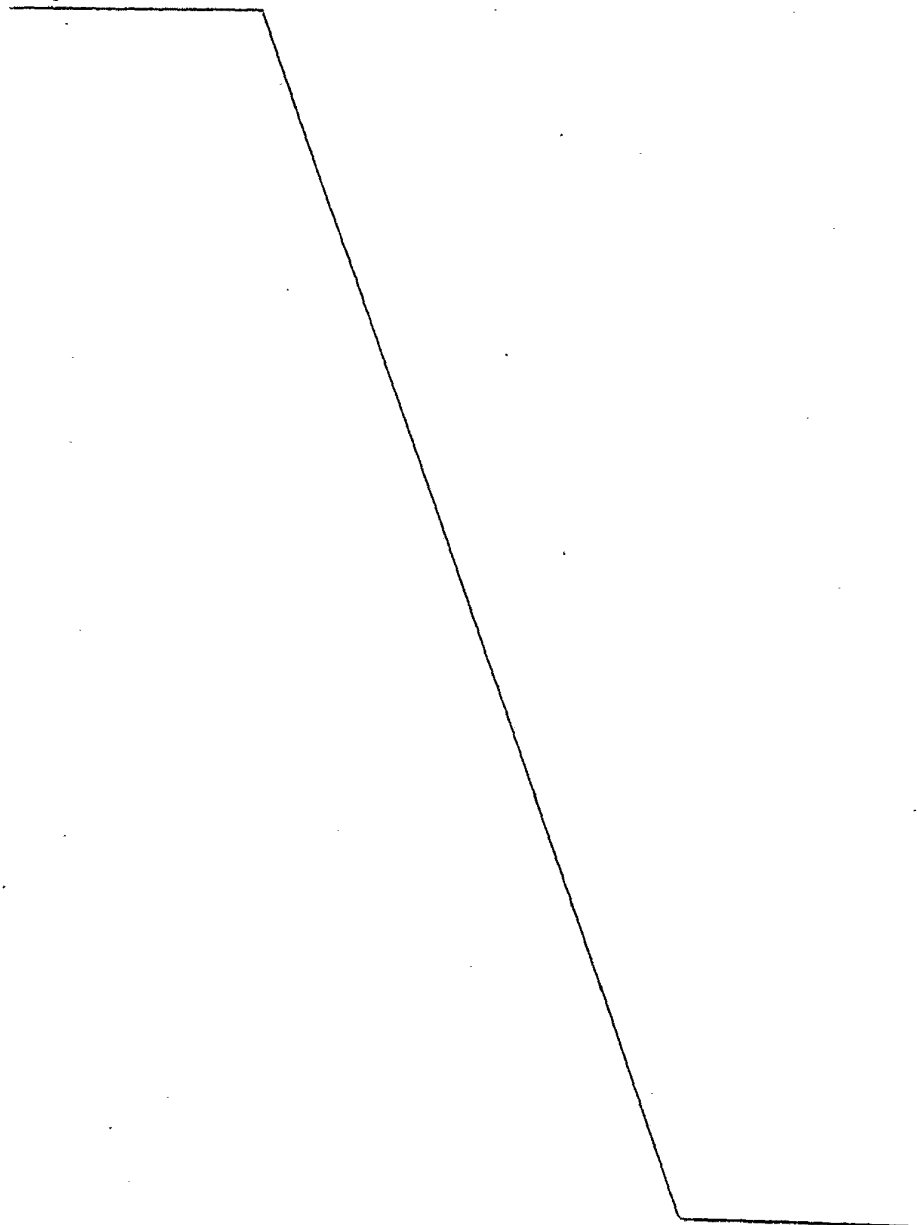
20 Ensayo 1

A la masa fundida se añadió 1% de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano. Se observó un constante aumento de la resistencia al amasado y después de 30 minutos se determinó un valor $F = 2,10$. $T_s < T_E$.

Ensayo 2

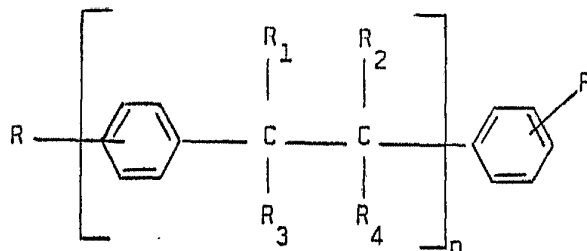
A la masa fundida se añadió 1% de 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano. Se observó un constante aumento de la resistencia al amasado, y tras 30 minutos se determinó un

5 valor $F = 2,2$. $T_s < T_E$.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la reticulación de poliolefinas, caracterizado porque a dichas poliolefinas, constituidas por homopolímeros y copolímeros de etileno, propileno y butileno se adicionan compuestos de la fórmula general I



10 en la que cada radical R, independientemente entre ellos - significa un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alcoxi con 1 ó 2 átomos de carbono y n significa un número entero de 1 a 5 y R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , independientemente entre si, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, representando al menos dos de los sustituyentes R_1 hasta R_4 un grupo alcohol,

2.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque en los compuestos de fórmula general I, R_1 hasta R_4 representan grupos alcohol.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque R_1 hasta R_4 representan grupos metilo o etilo.

4.- Procedimiento, según reivindicaciones ante-

riores, caracterizado porque en la reacción de los compues-
tos de la fórmula general I con las poliolefinas no tienen
lugar reacciones de reticulación prematuras, produciéndose
dichas reacciones de reticulación en un intervalo de tempe-
5 raturas entre 170 hasta 400°C.

5.- Procedimiento, según reivindicaciones ante-
riores, caracterizado porque los compuestos de la fórmula
general I se utilizan en una cantidad de 0,1 a 5% en peso
referida a la poliolefina.

10 6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA RETICULACION DE POLIO-
LEFINAS".

Tal como se describe y reivindica en la presen-
te Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 OCT. 1976
CARLOS FERRAZ CARDEAS
PP

