



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 268 355**

(51) Int. Cl.:
C08F 255/00 (2006.01)
C08F 287/00 (2006.01)
C08F 8/46 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03722341 .9**
(86) Fecha de presentación : **12.03.2003**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1485417**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la funcionalización de poliolefinas.**

(30) Prioridad: **20.03.2002 IT MI02A0583**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

(73) Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**
Via E. Fermi, 4
72100 Brindisi, IT

(72) Inventor/es: **Tanaglia, Tiziano;**
Biggi, Aroldo y
Masi, Francesco

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la funcionalización de poliolefinas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la funcionalización de poliolefinas mediante el tratamiento, en condiciones de cizallamiento, de dichas poliolefinas con un monómero insaturado que contiene grupos polares en presencia de por lo menos un hidroperóxido como iniciador de radicales.

10 Las poliolefinas son productos apolares que presentan una afinidad escasa con los materiales tradicionales tales como, por ejemplo, el vidrio y los metales en general, y son incompatibles con los polímeros sintéticos polares tales como poliésteres y poliamidas. Además, las poliolefinas presentan una fuerza de adherencia limitada a estos materiales.

15 La preparación de los materiales compuestos o laminados a partir de poliolefinas como tales y a partir de los materiales tradicionales anteriores, crean por consiguiente dificultades considerables.

Estas dificultades han dado lugar, en épocas relativamente recientes, a intensas actividades de investigación orientadas a obtener poliolefinas con propiedades superficiales mejoradas.

20 Se han descrito en la bibliografía reacciones relacionadas con la funcionalización de las poliolefinas mediante el injerto de monómeros polares que utilizan reacciones con radicales activadas por peróxido.

Por ejemplo la patente U.S. nº 4.147.746 describe la reacción de modificación de polietileno con derivados del ácido maleico, itacónico y citracónico en presencia de peróxidos.

25 Cuando la reacción de modificación de las poliolefinas, sin embargo, debe asegurar que las características fisicoquímicas y reológicas de la poliolefina de partida se mantienen tan invariables como sea posible, puede ser insatisfactoria la utilización de peróxidos como iniciadores de radicales.

30 Es conocido de hecho que los peróxidos favorecen la reticulación de las poliolefinas, en particular EPDM, en competencia con la reacción de injerto y producen aumentos indeseados del peso molecular y una ampliación de la distribución del peso molecular.

35 Las reacciones relacionadas con la funcionalización de poliolefinas en las que el hidroperóxido está indicado entre los posibles iniciadores, han sido descritas en la bibliografía (documentos JP-55016022 y GB-1168959).

Sin embargo, en las condiciones en las que tiene lugar la funcionalización en las patentes anteriores, poco cizallamiento y una temperatura superior a la del valor de descomposición, el hidroperóxido se comporta exactamente del mismo modo que cualquier iniciador de radicales.

40 Se ha descubierto actualmente que utilizando hidroperóxidos en condiciones de cizallamiento en la reacción de injerto de poliolefinas con un monómero insaturado, es posible obtener poliolefinas funcionalizadas reduciendo con eficacia el fenómeno de reticulación del sustrato. No existen por consiguiente incrementos incontrolados en el peso molecular o en la formación de microgeles y ramificaciones que puedan influir en la procesabilidad del producto final. De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la funcionalización de las poliolefinas seleccionadas de entre:

- copolímeros de etileno/propileno (EPM) con un contenido molar de propileno en el intervalo comprendido entre 16% y 50%, y un Pm en el intervalo comprendido entre 10.000 y 200.000;
- 50 - terpolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada (EPDM) con un contenido molar de etileno en el intervalo comprendido entre el 40 y el 85%, entre el 15 y el 70% de propileno y entre el 2 y el 10% molar de dieno no conjugado, estando comprendidos los pesos moleculares Pm del EPDM en el intervalo entre 75.000 y 450.000;

55 que comprenden el tratamiento en condiciones de cizallamiento mayores de 100 s^{-1} , con un monómero polar insaturado seleccionado de entre el anhídrido maleico y sus derivados, en presencia de por lo menos un hidroperóxido como iniciador de radicales, estando la concentración de hidroperóxido con respecto a las poliolefinas en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 20% en peso.

60 Preferentemente los copolímeros de etileno/propileno (EPM) presentan un contenido molar en propileno en el intervalo comprendido entre el 20% y el 45%.

65 Ejemplos típicos de diolefinas no conjugadas son 1,4-hexadieno, 1,5-heptadieno, 1,6-octadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno. Estos EPDM tienen un contenido molar en etileno en el intervalo comprendido entre el 40 y el 85%, preferentemente entre el 40 y el 70%; entre el 15 y el 70%, preferentemente entre el 30 y el 60% molar, de propileno; entre el 2 y el 10% molar de dieno no conjugado.

ES 2 268 355 T3

Los pesos moleculares M_n de EPDM están comprendidos dentro del intervalo entre 75.000 y 450.000, preferentemente entre 100.000 y 180.000 y el dieno no conjugado es preferentemente 5-etiliden-2-norborneno;

- elastómeros termoplásticos procedentes de copolímeros del bloque butadieno y/o isopreno y estireno, hidrogenados y no hidrogenados.

Los polímeros que pueden utilizarse para los objetivos de la presente invención pueden prepararse según cualquiera de los métodos conocidos en la materia.

Con respecto al hidroperóxido (o mezclas de hidroperóxido) que pueden utilizarse para los objetivos de la presente invención, puede utilizarse cualquier hidroperóxido, que, en la temperatura del procedimiento, no experimente una descomposición significativa. En otras palabras, el hidroperóxido preferentemente tiene una vida media que no es más breve que la duración del procedimiento, aún más preferentemente no menos de 10 veces la duración del procedimiento.

Ejemplos típicos de hidroperóxidos son el hidroperóxido de cumeno, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de *t*-butilo y 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetil hexano.

Los monómeros polares insaturados que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención se seleccionan de entre derivados de ácidos carboxílicos insaturados tales como ésteres, amidas, ácidos, sales metálicas del ácido acrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido maleico, anhídrido maleico, ésteres del alcohol vinílico, derivados de vinil silano, derivados de vinil imidazol, derivados de vinil oxazol y derivados de vinil piridina.

Se utilizan preferentemente el anhídrido maleico y sus derivados.

El hidroperóxido se añade al material polimérico como tal o disuelto en un disolvente adecuado.

La concentración de hidroperóxido con respecto a las poliolefinas está en el intervalo comprendido entre 0,1 y 20% en peso, preferentemente entre 0,2 y 10% en peso, aún más preferentemente entre 0,5 y 5% en peso.

La cantidad de monómero utilizado en la presente invención está en el intervalo comprendido generalmente entre 0,1 y 10, preferentemente entre 0,4 y 1,5% con respecto a las poliolefinas.

El procedimiento de la presente invención se realiza en condiciones de cizallamiento elevado, normalmente mayores de 100 s^{-1} , preferentemente más de 1.000 s^{-1} .

El procedimiento se realiza a una temperatura en el intervalo comprendido entre 80 y 250°C , preferentemente entre 140 y 200°C durante un tiempo en el intervalo comprendido entre 1 y 1.800 segundos, preferentemente entre 30 y 600 segundos.

El procedimiento anterior puede efectuarse en un reactor adecuado al objetivo tal como, por ejemplo, un mezclador discontinuo o un extrusor.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo preferentemente en un extrusor, aún más preferentemente en un extrusor de doble tornillo.

El procedimiento de la presente invención se efectúa sin la introducción de oxígeno y puede realizarse en lotes o en continuo. Cuando funciona en lotes, se añaden componentes individuales en un reactor adecuado a la vez o en fracciones razonables, en presencia o ausencia de un disolvente, preferentemente sin disolvente.

Cuando funciona en continuo, los reactivos se añaden continuamente, a una velocidad de alimentación adecuada, al reactor (o a una zona del reactor) regulada por un termostato a la temperatura deseada.

Al final del procedimiento anterior, si es necesario para la aplicación posterior, pueden añadirse antioxidantes, estabilizantes para la luz y el calor, agentes de nucleación, colorantes orgánicos e inorgánicos y otros aditivos seleccionados de entre los conocidos en la técnica.

Las poliolefinas modificadas según el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse en varios campos, preferentemente en la producción de materiales de revestimiento y laminados.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

Ejemplos

Todos los ejemplos se realizaron utilizando el mismo polímero, un EPDM ENICHEM DUTRAL^R ter 4033 con 25% en peso de propileno, 4,9% en peso de etiliden-norborneno (ENB) - MFI (L) = 2,4 g/10 minutos.

ES 2 268 355 T3

El hidroperóxido de t-butilo (TBHP) utilizado fue suministrado por Akzo Nobel al 70% en solución acuosa (nombre comercial Trigonox^R AW70).

5 El peróxido de dicumilo (DCP) fue suministrado por Elf-Atochem llevado al 40% en EPR (nombre comercial Peroximón^R OC40).

10 Se utilizó maleato de dietilo (DEM) como monómero de modificación. La modificación química se determinó por medio de análisis IR del producto lavado en acetona. La presencia e intensidad de la banda a aproximadamente 1.740 cm⁻¹ es prueba de injerto.

10 Se utilizó un método cuantitativo interno basado en la altura de la banda para evitar la interacción con otras bandas. El valor obtenido, calculado basándose en las calibraciones de grupos éster diferente de la banda DEM, no corresponde exactamente a la concentración de DEM injertado, pero debe utilizarse como comparación.

15 Ejemplo 1

20 Se carga la cámara de mezcla de 70 cc con 40 g de polímero de EPDM DUTRAL[®] Ter4033, 1% de hidroperóxido de t-butilo y 3,3% de maleato de dietilo (DEM), se regula el termostato a 105°C (externa) y se mantiene en el mezclado a 50 rev/minuto. En el equilibrio se alcanza una temperatura de 130°C.

20 Se deja plastificar la mezcla durante 60 segundos, y a continuación la velocidad de las palas se aumenta de repente a 200 rev/minuto; la temperatura aumenta (la temperatura máxima del producto fundido es de 190°C) y el par de torsión medido con el instrumento se reduce lentamente.

25 Después de 2 minutos de molienda, se interrumpe el experimento y se recupera el producto.

Los resultados de los análisis se indican en la Tabla 1.

30 Ejemplo 2

(Comparativo)

35 Se carga la cámara de mezcla del Ejemplo 1 con 40 g de polímero DUTRAL Ter4033 y 3,3% de DEM, se regula el termostato a 105°C (externa) y se mantiene en el mezclado a 50 rev/minuto. En el equilibrio se alcanza una temperatura de 130°C.

40 Se deja plastificar la mezcla durante 60 segundos, y a continuación la velocidad de las palas se aumenta de repente a 200 rev/minuto; la temperatura aumenta (la temperatura máxima del producto fundido es de 180°C) y el par de torsión medido con el instrumento se reduce lentamente.

40 Después de 2 minutos de molienda, se interrumpe el experimento y se recupera el producto.

Los resultados de los análisis se indican en la Tabla 1.

45 Ejemplo 3

(Comparativo)

50 Se carga la cámara de mezcla del Ejemplo 1 con 40 g de polímero DUTRAL Ter4033, 0,3% de peróxido de dicumilo (DCP) y 3,3% de DEM, se regula el termostato a 105°C (externa) y se mantiene en el mezclado a 50 rev/minuto. En el equilibrio se alcanza una temperatura de 130°C.

55 Se deja plastificar la mezcla durante 60 segundos, y a continuación la velocidad de las palas se aumenta de repente a 200 rev/minuto; la temperatura aumenta (la temperatura máxima del producto fundido es de 195°C) y el par de torsión medido con el instrumento se reduce lentamente.

Después de 2 minutos de molienda, se interrumpe el experimento y se recupera el producto.

Los resultados de los análisis se indican en la Tabla 1.

60 Ejemplo 4

(Comparativo)

65 La cámara de mezclado del Ejemplo 1 se carga con 40 gramos de polímero DUTRAL Ter 4033, 1% de hidroperóxido de t-butilo, a una temperatura de aproximadamente 160°C (externa) y se mantiene en mezclado a 60 rev/minuto. La temperatura se aumenta a continuación gradualmente a 220°C. Después de 4 minutos, se recupera el producto.

ES 2 268 355 T3

Los resultados de los análisis se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Solubilidad en ODCB	Unidad arbitraria de injerto (IR)
1	completa	0,70
2	completa	0,03
3	insoluble	n.d. (*)
4	40%	n.d.

(*) no determinada.

A partir de la Tabla 1 puede apreciarse que la utilización combinada de hidroperóxido y de las condiciones de cizallamiento (Ejemplo 1) produce efectos ventajosos inesperados con respecto a la técnica anterior.

De hecho es posible utilizar polímeros críticos para el tratamiento del peróxido con hidroperóxido, sin que se observe reticulación y que se obtengan reacciones de injerto con respecto a los monómeros polares tales como DEM.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la funcionalización de las poliolefinas seleccionadas de entre:

- copolímeros de etileno/propileno (EPM) con un contenido molar de propileno en el intervalo comprendido entre 16% y 50%, y un Pm en el intervalo comprendido entre 10.000 y 200.000;
- terpolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada (EPDM) con un contenido molar de etileno en el intervalo comprendido entre 40 y 85%, entre 15 y 70% de propileno y entre 2 y 10% molar de dieno no conjugado, estando comprendidos los pesos moleculares Pm del EPDM en el intervalo entre 75.000 y 450.000;

que comprende el tratamiento en condiciones de cizallamiento superiores a 100 s^{-1} , con un monómero polar insaturado seleccionado de entre el anhídrido maleico y sus derivados, en presencia de por lo menos un hidroperóxido como iniciador de radicales, estando la concentración de hidroperóxido con respecto a las poliolefinas en el intervalo comprendido entre 0,1 y 20% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las condiciones de cizallamiento son superiores a 1000 s^{-1} .

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los copolímeros de etileno/propileno (EPM) presentan un contenido molar de propileno en el intervalo comprendido entre 20 y 45%.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los copolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada (EPM) presentan un contenido molar de etileno en el intervalo comprendido entre 40 y 70%, entre 30 y 60% de propileno y entre 0,5 y 20% de dieno no conjugado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los terpolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada (EPDM) presentan un contenido molar de dieno no conjugado en el intervalo comprendido entre 1 y 15% molar.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que los terpolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada (EPDM) presentan un contenido molar de dieno no conjugado en el intervalo comprendido entre 2 y 10% molar.

7. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los terpolímeros de etileno/propileno/diolefina no conjugada (EPDM) presentan un peso molecular Pm en el intervalo comprendido entre 100.000 y 180.000.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las diolefinas no conjugadas se seleccionan de entre 1,4-hexadieno, 1,5-heptadieno, 1,6-octadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la diolefina no conjugada es 5-etiliden-2-norborneno.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidroperóxido se selecciona de entre hidroperóxido de cumeno, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo y 2,5-dihidroperoxi-2,5-dimetil hexano.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de hidroperóxido con respecto a las poliolefinas está en el intervalo comprendido entre 0,2 y 10% en peso.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la concentración de hidroperóxido con respecto a las poliolefinas está en el intervalo comprendido entre 0,5 y 5% en peso.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de monómeros polares insaturados está en el intervalo comprendido entre 0,1 y 10% con respecto a las poliolefinas.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la cantidad de monómeros polares insaturados está en el intervalo comprendido entre 0,4 y 1,5% con respecto a las poliolefinas.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, realizado a una temperatura en el intervalo comprendido entre 80 y 250°C , durante un tiempo en el intervalo comprendido entre 1 y 1.800 segundos.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, realizado a una temperatura en el intervalo comprendido entre 140 y 200°C y en el que el tiempo está en el intervalo comprendido entre 30 y 600 segundos.