

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 807**

51 Int. Cl.:

C08F 255/02 (2006.01)

B01J 19/12 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2019** **PCT/CN2019/084622**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2019** **WO19206288**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2019** **E 19792130 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3786202**

54 Título: **Resina de polipropileno injertada con monómero polar, método de preparación para la misma y aplicación de la misma**

30 Prioridad:

27.04.2018 CN 201810389316
27.04.2018 CN 201810389343

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2024

73 Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22A Chaoyangmenbei Street Chaoyang District Beijing 100728, CN y
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

QIAO, JINLIANG;
WANG, SONGHE;
ZHANG, XIAOHONG;
QI, GUICUN;
SONG, ZHIHAI;
CAI, CHUANLUN;
WANG, XIANG;
LAI, JINMEI;
LI, BINGHAI;
JIANG, HAIBIN;
RU, YUE;
ZHANG, JIANGRU;
GAO, JIANMING;
ZHANG, HONGBIN;
HAN, PENG y
LIU, WENLU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 983 807 T3

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

Resina de polipropileno injertada con monómero polar, método de preparación para la misma y aplicación de la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo técnico de la modificación por injerto de polipropileno, en particular a una resina de polipropileno injertada con monómero polar, y a un método de preparación para la misma y aplicaciones de la misma, así como gránulos, artículos, materiales compuestos, materiales de unión y materiales de película recubribles preparados a partir de la resina de polipropileno injertada.

Antecedentes de la técnica

El polipropileno es un material polimérico general con una amplia gama de usos y tiene excelentes propiedades físicas y mecánicas. Sin embargo, debido a sus propiedades de apolaridad y baja energía superficial, el polipropileno tiene escasa compatibilidad con la mayoría de los polímeros y cargas, no se humedece y adhiere fácilmente, y tiene escasas propiedades de impresión y recubrimiento, y cuando se mezcla con materiales polares, tampoco pueden obtenerse materiales con buen rendimiento. Por tanto, se necesitan algunos métodos para mejorar la polaridad del polipropileno. Un método común es injertar monómeros polares tales como anhídrido maleico en la estructura principal de polipropileno para aumentar su polaridad. Los métodos de modificación por injerto incluyen principalmente el método con disolvente, el método en estado fundido y el método en fase sólida.

El método con disolvente consigue una proporción de injerto relativamente alta, y la temperatura durante el proceso de reacción es relativamente baja. Sin embargo, el disolvente orgánico es generalmente tolueno o xileno, por lo que es bastante complicado en el tratamiento posterior, de alto coste y escaso respeto medioambiental, y se ha abandonado gradualmente en la producción industrial.

El método de injerto en estado fundido es actualmente el método más razonable y es adecuado para la producción industrializada. Por ejemplo, la solicitud de patente china CN104804143 A notificó que se obtuvo un polipropileno injertado con anhídrido maleico con una alta proporción de injerto y sin una disminución significativa del peso molecular en comparación con el polipropileno materia prima, usando de una extrusora de doble husillo que tenía una relación de aspecto mayor de 48:1 y añadiendo una disolución mixta de estireno y un iniciador en múltiples posiciones en diferentes secciones de cilindro de la extrusora. La patente estadounidense US6.228.948B1 notificó que con diferentes parámetros y condiciones de procedimiento en diversas secciones de la extrusora de doble husillo, se añadieron polipropileno y anhídrido maleico a la extrusora, y después de que se fundieron, se añadió un iniciador, y se hizo reaccionar anhídrido maleico e se injertó sobre la cadena molecular de polipropileno, de ese modo se obtuvo polipropileno que tenía una proporción de injerto superior al 2 % y que tenía buenas propiedades globales. La solicitud de patente china CN 102924661A notificó que el uso de monómeros auxiliares pudo aumentar la proporción de injerto de polipropileno e inhibir la degradación de polipropileno, y al mismo tiempo, se usó un nuevo iniciador para reducir el olor irritante del polipropileno injertado con anhídrido maleico, y este iniciador también pudo aumentar el grado de la reacción de injerto y el grado de copolimerización con monómeros auxiliares, para obtener de ese modo un polipropileno injertado con anhídrido maleico que tiene una alta proporción de injerto y un bajo olor irritante.

Sin embargo, la reacción de escisión de la cadena β durante el injerto por fusión del polipropileno es una reacción secundaria inevitable durante el proceso de injerto. Por tanto, el índice de fusión del producto de polipropileno injertado con anhídrido maleico preparado mediante el método de injerto en estado fundido es normalmente muy alto, es decir, el peso molecular se reduce en gran medida, lo que hará que se deterioren las propiedades mecánicas del producto de polipropileno. Por tanto, el principal problema al que se enfrenta el método de injerto en estado fundido es cómo obtener una proporción de injerto de anhídrido maleico de manera suficiente alta mientras se mantienen las propiedades mecánicas de la matriz de polipropileno, es decir, manteniendo el peso molecular sustancialmente inalterado, de modo que tras el mezclado con otros materiales, no se verán afectadas las propiedades mecánicas globales finales del material. El método en fase sólida tradicional se refiere a la reacción de copolimerización por injerto realizada mezclando polipropileno con monómeros, iniciadores, tensioactivos, etc. La temperatura de reacción es baja (de 100 a 140 °C), y el polipropileno (que tiene un punto de fusión de aproximadamente 164 a 171 °C) está todavía en forma de partículas sólidas a la temperatura de reacción. Por tanto, este método se denomina método de injerto en fase sólida. En el método en fase sólida, la reacción avanza sobre la superficie de polipropileno expuesta. La solicitud de patente china CN1283642A divulga un procedimiento para preparar un copolímero de injerto en fase sólida de polipropileno y tres monómeros y aplicaciones del mismo, en el que se cargaron polipropileno, un iniciador y tres monómeros en un reactor en proporciones, y se añadió el xileno tensioactivo para la reacción de injerto en fase sólida bajo una atmósfera de nitrógeno. La solicitud de patente china CN103102455A divulga un método para injertar polipropileno, en el que se añadieron polipropileno, un ácido orgánico (o sal) y un tensioactivo a un reactor con agitación, y se añadió un iniciador después de alcanzarse la temperatura de reacción, para realizar de ese modo la reacción de injerto en fase sólida, en el que el iniciador son microcápsulas de peróxido encapsulado en cera. La solicitud de patente china CN1704436A divulga un

procedimiento para la preparación por injerto en fase sólida continua de polipropileno y un dispositivo para el mismo. La solicitud de patente estadounidense US5.585.435A divulga un método de producción para la modificación por injerto en fase sólida de polipropileno en un lecho fluidizado. Ambas técnicas logran una alta proporción de injerto mejorando la eficiencia de contacto de los reactantes e iniciadores.

Todos los métodos de modificación por injerto de polipropileno existentes anteriores tienen las siguientes deficiencias: la modificación por injerto conduce a una disminución del peso molecular, quedan monómeros en los productos, es necesario usar iniciadores en el proceso de modificación, los productos son olorosos o se necesitan equipos especiales, etc. Debido a las amplias aplicaciones del polipropileno polar y la enorme demanda del mercado, un polipropileno injertado que es económico, simple en cuanto al método de preparación y no tiene las deficiencias anteriores se ha convertido en un problema urgente a resolver. Para resolver el problema anterior, se propone la presente invención.

El documento DE 4022570 A1 describe copolímeros de propileno que tienen hasta el 35 % en peso de otros 1- alquenos C₂-C₁₀, que se injertan con ácidos carboxílicos α,β -insaturados etilénicamente o derivados y se obtienen mediante reacción de los monómeros que van a injertarse con los copolímeros de propileno a la presión de 1-500 bar a la temperatura de 210 a 350 °C en ausencia de iniciadores de radicales.

El documento US 5612097A1 describe un procedimiento para injertar anhídrido maleico, en estado sólido, a la superficie de una poliolefina sólida, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de mezclar anhídrido maleico sólido con una poliolefina sólida y exponer la mezcla resultante a un plasma de gas inerte en un entorno de baja presión.

El documento JP 2015013988 A describe un método de producción de un polímero de olefina modificado capaz de mejorar la productividad y la cantidad de injerto, en el que una mezcla que contiene un polímero de olefina, ácido carboxílico insaturado y/o un derivado del mismo, peróxido orgánico y un disolvente se irradia con microondas, y el polímero de olefina modificado se produce a una temperatura de reacción controlada.

El documento CN 1 821 299 A describe un procedimiento para preparar material de polipropileno funcionalizado, en el que se usa como iniciador una pequeña cantidad de polipropileno irradiado de manera preliminar, para el injerto en estado fundido de polipropileno base para preparar polipropileno funcionalizado. La irradiación previa se realiza con un haz de electrones o rayos γ en la atmósfera de aire.

Divulgación

El objeto de la presente invención es proporcionar una resina de polipropileno injertada con monómero polar preparada mediante iniciación con microondas y un método de preparación para la misma, que no tiene las deficiencias de las resinas de polipropileno injertadas y los métodos de modificación por injerto de polipropileno existentes. El producto de resina de polipropileno injertada no tendrá ningún residuo de iniciador, tendrá un peso molecular que no se reduzca significativamente después del injerto e implicará una reacción de escisión de cadena β muy reducida durante su procedimiento de preparación.

Otro objeto es proporcionar una resina de polipropileno injertada con monómero polar, que pueda lograr una proporción de injerto relativamente alta.

Otro objeto es proporcionar una resina de polipropileno injertada con monómero polar inodora que no contiene monómeros residuales sin reaccionar o monómeros de injerto auxiliares.

Otro objeto es proporcionar un método para preparar una resina de polipropileno injertada polar, que sea simple en cuanto al procedimiento, fácil de operar, simple en cuanto a los equipos de producción, de bajo coste y pueda industrializarse fácilmente.

Según la presente invención, se encuentra inesperadamente que se logra el objetivo anterior utilizando la propiedad de calentamiento selectivo de las microondas y mediante la reacción de injerto de monómeros polares, que son capaces de absorber microondas para aumentar su temperatura en el campo de microondas a más de 200 °C, y una resina de polipropileno sólida con irradiación con microondas sin la adición de un iniciador.

Por tanto, se describe una resina de polipropileno injertada con monómero polar, en la que la resina de polipropileno injertada no contiene residuos de iniciador, y los monómeros polares son capaces de absorber microondas para aumentar su temperatura en el campo de microondas a más de 200 °C.

El término "microondas", tal como se usa en el presente documento, se refiere a ondas electromagnéticas que tienen una frecuencia de 300 MHz-300 GHz.

El término "monómero polar", tal como se usa en el presente documento, se refiere a monómeros que contienen

oxígeno, azufre, nitrógeno, halógeno y otros heteroátomos, o sustituyentes de los mismos. Los monómeros polares que pueden usarse en la presente invención son capaces de absorber microondas para aumentar su temperatura en el campo de microondas a más de 200 °C.

5 Pueden determinarse monómeros polares que pueden usarse mediante el siguiente método de medición:

Se cargan monómeros polares en un vial de vidrio de 10 ml hasta que el volumen de los monómeros polares representa 2/3 del volumen del vial de vidrio. Luego, se inserta un termopar en el vial de vidrio cargado con los monómeros polares, se coloca el vial de vidrio junto con el termopar en un horno de microondas, se enciende el calentamiento por microondas, se somete a ensayo la temperatura de los monómeros polares con irradiación con microondas, y los monómeros polares con la temperatura que supera los 200 °C a cualquier potencia y periodo de tiempo pueden usarse como los monómeros polares en la presente invención. Específicamente, por ejemplo, en las condiciones de irradiar con un microondas que tiene una potencia de 700 W durante 30 min, pueden usarse los monómeros polares sometidos a ensayo para tener una temperatura aumentada a más de 200 °C en la presente invención.

El monómero polar se selecciona del grupo que consiste en ácidos orgánicos, anhídridos, ésteres, sales de ácidos orgánicos, y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en anhídridos maleicos, derivados de anhídrido maleico, ácidos (met)acrílicos, derivados de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de glicidilo), acetatos de vinilo, ácidos alquénilsulfónicos y derivados de los mismos, ácido p-estirilfórmico, ácido p-estirilacético, ácido itacónico, ácido oleico, ácido araquidónico, y combinaciones de los mismos y formas de sal de los mismos. Los ácidos (met)acrílicos incluyen ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y mezclas de los mismos.

El monómero polar es preferiblemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en anhídridos maleicos, derivados de anhídrido maleico, ácidos (met)acrílicos, derivados de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de glicidilo) y acetatos de vinilo, preferiblemente anhídridos maleicos, derivados de anhídrido maleico, ácidos (met)acrílicos, derivados de ácido (met)acrílico, y más preferiblemente anhídridos maleicos, y formas de sal de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "iniciador" se refiere a una sustancia usada habitualmente en la técnica para iniciar la reacción de polimerización (incluyendo reacción de injerto) de monómeros, tales como iniciadores de radicales libres, incluyendo iniciadores de peróxido, iniciadores azoicos e iniciadores redox, etc. Los iniciadores de peróxido pueden dividirse a su vez en iniciadores de peróxido orgánicos (tales como peróxido de dicumilo) e iniciadores de peróxido inorgánicos.

En la resina de polipropileno injertada según la presente invención, la proporción de injerto es del 0,01 %-8 %, preferiblemente del 0,01 %-6 %. Hay grupos laterales de monómeros polares en la estructura principal de moléculas de polipropileno, tales como grupos laterales de un ácido orgánico o sal del mismo. La proporción de injerto de los grupos laterales de un ácido orgánico puede ser del 0,01 %-8 %, preferiblemente del 0,01 %-6 %, más preferiblemente del 0,01 %-3 %, y lo más preferiblemente del 0,01 %-1,2 %. Para una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico, hay grupos laterales de la sal de ácido orgánico en la estructura principal de las moléculas de polipropileno, y la proporción de injerto de los grupos laterales de la sal de ácido orgánico puede ser del 0,01 %-8 %, preferiblemente del 0,01 %-6 %, más preferiblemente del 0,01 %-3 %, y lo más preferiblemente del 0,01 %-1,2 %.

Los grupos laterales de la sal de ácido orgánico pueden comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grupos laterales de anhídridos maleicos, grupos laterales de derivados de anhídrido maleico, grupos laterales de ácidos (met)acrílicos, grupos laterales de derivados de ácido (met)acrílico (tales como grupos laterales de metacrilato de glicidilo) y grupos laterales de acetatos de vinilo después de la formación de sal.

En el presente documento, la proporción de injerto de monómeros polares se caracteriza por espectroscopía de infrarrojo.

El valor del ángulo de contacto con agua de la resina de polipropileno injertada según la presente invención puede ser menor de 90°, preferiblemente menor de 65°, tal como se mide en una película preparada a partir de la resina de polipropileno injertada mediante un método en disolución. Por ejemplo, para una resina de polipropileno injertada con ácido orgánico, después de que se forme una película mediante el método en disolución, el valor del ángulo de contacto con agua del lado de la película que contiene grupos de ácido orgánico es menor de 90°, preferiblemente menor de 65°. Para una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico, después de que se forme una película mediante el método en disolución, el valor del ángulo de contacto con agua del lado de la película que contiene grupos de sal de ácido orgánico es menor de 90°, preferiblemente de 50°-0°, y más preferiblemente de 0°.

En el presente documento, se mide el ángulo de contacto con agua mediante el siguiente método: se prepara la resina de polipropileno injertada en una película mediante el método en disolución, y se mide el lado de la película obtenida que contiene los grupos laterales de monómeros polares para determinar el ángulo de contacto con agua

con un instrumento de medición del ángulo de contacto con agua.

El índice de fusión de la resina de polipropileno injertada según la presente invención es menor o igual que el índice de fusión de la resina de polipropileno como base de injerto, es decir, su índice de fusión es menor o igual que el índice de fusión de la materia prima *per se* antes del injerto de la resina de polipropileno. En el procedimiento de preparación de la resina de polipropileno injertada con monómero polar de la presente invención, se controla la reacción de escisión de cadena β del polipropileno, no se producirá el fenómeno de disminución del peso molecular del polipropileno, y el índice de fusión del polipropileno injertado puede mantenerse acorde al del polipropileno materia prima, o incluso disminuir.

En el presente documento, el índice de fusión se mide según la norma GB/T3682-2000.

El término "polipropileno" o "resina de polipropileno", tal como se usa en el presente documento, incluye homopolímeros y copolímeros de propileno y mezclas de los mismos.

La resina de polipropileno usada como base de injerto puede seleccionarse del grupo que consiste en homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno y mezclas de los mismos, preferiblemente copolímeros al azar de propileno. Por ejemplo, el comonómero en el copolímero al azar de propileno puede seleccionarse del grupo que consiste en etileno, α -olefinas distintas de propileno, y combinaciones de los mismos, preferiblemente etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ a C₈, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el copolímero al azar de propileno comprende sólo etileno o una α -olefina distinta de propileno como comonómero.

La resina de polipropileno como base de injerto también puede ser una resina de polipropileno de impacto, que comprende una fase de caucho además de un homopolímero de propileno. La fase de caucho puede ser un copolímero formado por propileno y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etileno y α -olefinas, preferiblemente etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ a C₈ como comonómero. Preferiblemente, la fase de caucho de la resina de polipropileno de impacto se forma polimerizando propileno y etileno o una α -olefina distinta de propileno.

La resina de polipropileno usada como base de injerto puede estar en una forma sólida, incluyendo polvos, gránulos o artículos, preferiblemente polvos de polipropileno obtenidos mediante polimerización usando un catalizador esférico.

Método para la preparación de una resina de polipropileno injertada con monómero polar

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona además un método para la preparación de una resina de polipropileno injertada con monómero polar según la presente invención, que comprende la etapa de someter el monómero polar y la resina de polipropileno sólida a una reacción de injerto con irradiación con microondas sin la adición de un iniciador. Durante la reacción de injerto, también es posible no usar monómeros de injerto auxiliares.

En el método de la presente invención, la cantidad del monómero polar puede ser del 0,1-10 % en peso, preferiblemente del 1-8 % en peso basado en el peso de la resina de polipropileno sólida usada como materia prima.

El monómero polar puede estar en forma líquida o en disolución. Si el monómero polar en sí mismo es líquido a la temperatura ambiental, puede usarse el monómero polar en sí mismo; en otros casos, el monómero polar puede disolverse en un disolvente para obtener una disolución para su uso. El disolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en disolventes orgánicos tales como alcoholes, cetonas, ésteres y agua, preferiblemente acetona o etanol.

La resina de polipropileno sólida como base de injerto puede usarse en forma de polvos, gránulos o artículos.

Específicamente, el método puede comprender las siguientes etapas:

- 1) mezclar de manera suficiente el monómero polar con la resina de polipropileno sólida; y
- 2) someter la mezcla obtenida en la etapa 1) a una irradiación con microondas, preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte.

En la etapa 1), el monómero polar y la resina de polipropileno sólida pueden mezclarse de manera suficiente a vacío. Por ejemplo, la resina de polipropileno sólida puede mezclarse de manera suficiente con la disolución de monómero polar a vacío. El vacío facilita un mezclado más suficiente del monómero polar y la resina de polipropileno, especialmente para la resina de polipropileno con poros, fomenta la entrada del monómero de injerto en los poros de la resina de polipropileno y es más favorable para la reacción de injerto.

En la etapa 2), el gas inerte puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, helio y argón.

Si el monómero polar está en forma de una disolución disuelta en un disolvente, se seca la mezcla obtenida en la

etapa 1) para eliminar el disolvente antes de la etapa 2).

Si se desea, se lava la mezcla irradiada obtenida en la etapa 2) para retirar los monómeros polares sin reaccionar y se seca. El disolvente usado para el lavado puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en disolventes orgánicos, tales como alcoholes, cetonas y ésteres, y agua, y es preferiblemente agua.

Más específicamente, el método de la presente invención puede comprender las siguientes etapas:

1') disolver el monómero polar en un disolvente para obtener una disolución del monómero polar;

1) mezclar la resina de polipropileno sólida con la disolución del monómero polar obtenido en la etapa 1') de manera suficiente, seguido por un tratamiento de secado;

2) someter la mezcla obtenida en la etapa 1) a una irradiación con microondas, preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte;

3) lavar la mezcla irradiada obtenida en la etapa 2) con un disolvente para retirar el monómero polar sin reaccionar y realizar un tratamiento de secado para obtener una resina de polipropileno injertada con monómero polar. Los disolventes en la etapa 1') y la etapa 3) anteriores pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua y disolventes orgánicos, y estos dos pueden ser iguales o diferentes entre sí.

La cantidad del disolvente usado en la etapa 1') anterior sólo es necesario que pueda disolver el monómero polar para formar una disolución, preferiblemente, la cantidad de la disolución del monómero polar obtenida es tal que la resina de polipropileno sólida usada como materia prima puede sumergirse por completo para facilitar el mezclado suficiente de ambas. Generalmente, la razón en peso del monómero polar con respecto al disolvente puede estar en el intervalo de (0,1-100):100, preferiblemente (0,5-50):100 y más preferiblemente (1-30):100.

Además, el método de la presente invención puede comprender además la etapa 4) basándose en las etapas anteriores:

someter el producto obtenido en la etapa 3), opcionalmente con la adición de un aditivo, a una granulación por extrusión en estado fundido, para obtener gránulos de la resina de polipropileno injertada.

En el método según la presente invención, la resina de polipropileno sólida como materia prima está preferiblemente libre de un antioxidante. La resina de polipropileno sólida en la etapa 1) es preferiblemente una resina de polipropileno, tal como polvos, sin la adición de un antioxidante. Generalmente, las materias primas de resina de polipropileno en la técnica anterior comprenden un determinado antioxidante, que se añade tras la granulación por extrusión en estado fundido del polvo de polipropileno obtenido después de la reacción de polimerización. La resina o polvo de polipropileno sólido en la presente invención es preferiblemente una resina o polvo de polipropileno sólido que se obtiene mediante polimerización y no se ha sometido a granulación por extrusión en estado fundido. En este momento, la resina o el polvo sólido está libre de un antioxidante. Los antioxidantes tienden a consumir radicales libres en la modificación por injerto posterior, por lo que el uso de la resina de polipropileno sin la adición de un antioxidante logra un mejor efecto de injerto.

La resina de polipropileno sólida usada en el método según la presente invención puede ser al menos uno de los diversos tipos habituales de resinas o polvos de polipropileno sólidos en la técnica anterior, tales como polipropilenos homopolimerizados, polipropilenos copolimerizados al azar y polipropilenos copolimerizados por impacto.

El procedimiento de polimerización de la resina de polipropileno sólida de la presente invención se conoce en la técnica anterior. La resina de polipropileno sólida de la presente invención es preferiblemente un polvo de polipropileno obtenido mediante polimerización usando un catalizador esférico. Las partículas del polvo de polipropileno obtenidas mediante polimerización por un catalizador esférico son esféricas y las partículas tienen muchos poros en la superficie. Por tanto, tal polvo de polipropileno tiene una gran área superficial específica y una gran área de contacto con el monómero polar, lo que ayuda a obtener un producto de injerto que tiene una mayor proporción de injerto.

Cuando la resina de polipropileno de la presente invención es un polipropileno copolimerizado al azar, el comonómero del polipropileno copolimerizado al azar comprende al menos uno de etileno o comonómeros de α -olefina distintos de propileno; preferiblemente etileno, α -olefina C₄, α -olefina C₅ y α -olefina C₆ a α -olefina C₈, más preferiblemente etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno y 1-octeno, y todavía más preferiblemente etileno y α -olefina C₄, incluso más preferiblemente etileno y 1-buteno, lo más preferiblemente etileno. El comonómero puede comprender una mezcla de etileno y/o los comonómeros de α -olefina distintos de propileno anteriores, preferiblemente sólo etileno o un monómero de α -olefina; en la realización más preferida, el propileno copolimerizado al azar comprende sólo propileno y etileno.

Cuando la resina de polipropileno sólida de la presente invención es polipropileno copolimerizado por impacto, el polipropileno copolimerizado por impacto comprende una fase de caucho además de un homopolímero de propileno.

La fase de caucho se forma mediante la polimerización de propileno y un comonómero. El comonómero es al menos uno de etileno o α -olefinas distintas de propileno; preferiblemente etileno, α -olefina C₄, α -olefina C₅ y α -olefina C₆ a α -olefina C₈, más preferiblemente etileno, 1-buteno, 1-hepteno, 1-hexeno y 1-octeno, todavía más preferiblemente etileno y α -olefina C₄, todavía más preferiblemente etileno y 1-buteno, y lo más preferiblemente etileno. La fase de caucho del polipropileno copolimerizado por impacto se forma preferiblemente mediante polimerización de propileno y etileno o una α -olefina distinta de propileno; en la realización más preferida, la fase de caucho sólo comprende un copolímero de propileno y etileno.

Los monómeros polares que pueden usarse en la etapa 1) son tal como se han descrito anteriormente.

En la etapa 1), pueden usarse diversos métodos de mezclado conocidos en la técnica anterior para mezclar de manera suficiente el monómero polar y la resina de polipropileno sólida, y es preferible usar maneras de agitación y equipos de agitación habituales. Entre otros, los equipos de agitación pueden ser dispositivos de agitación convencionales tales como dispositivo de agitación magnética y dispositivo de agitación mecánica.

El secado en la etapa 1 anterior) puede usar diversos métodos de secado convencionales conocidos en la técnica anterior, incluyendo, pero sin limitarse a, por ejemplo, secado con corriente de aire, secado a temperatura ambiente, y similares. La temperatura de secado preferida es una temperatura a la que no se funde el polipropileno, por ejemplo, no más de 160 °C.

La potencia de irradiación de la irradiación con microondas en la etapa 2) puede ser de 100 w-2000 w, preferiblemente de 500-1000 w, y más preferiblemente de 600 w-800 w; el tiempo de irradiación puede ser de 1 s-120 min, preferiblemente de 1 min-30 min, y más preferiblemente de 3 min-10 min. La irradiación con microondas puede llevarse a cabo usando diversos reactores de microondas existentes en la técnica anterior.

El gas inerte en la etapa 2) puede comprender uno o más de nitrógeno, helio y argón, preferiblemente nitrógeno.

El disolvente en la etapa 3) puede comprender al menos uno de alcoholes, cetonas, ésteres y agua, preferiblemente agua.

En la etapa 3), el lavado de la mezcla irradiada no está particularmente limitado, siempre que puedan retirarse los monómeros polares residuales (tales como ácido orgánico), y puedan usarse métodos de lavado habituales. Por ejemplo, después de la irradiación con microondas, a alta temperatura, el disolvente que tiene un volumen que supera a la resina de polipropileno sólida se usa inmediatamente para la inmersión durante un determinado periodo de tiempo (tal como de 5-15 minutos), y luego se elimina el disolvente o agua redundante mediante un dispositivo de filtración; la inmersión y la filtración se repiten múltiples veces (tal como 2-6 veces), se obtiene de ese modo una resina de polipropileno sólida limpia. El secado en la etapa 3) es el mismo que en la etapa 1), y pueden usarse diversos métodos de secado convencionales en la técnica anterior, incluyendo, pero sin limitarse a, secado con corriente de aire, secado a temperatura ambiente, y similares. La temperatura de secado preferida es una temperatura a la que no se funde el polipropileno, por ejemplo, no más de 160 °C.

Para la granulación por extrusión en estado fundido en la etapa 4), se usa un equipo de extrusión en estado fundido habitual en el procesamiento de plásticos para hacer pasar la resina de polipropileno injertada con monómero polar a través del equipo de extrusión en estado fundido convencional para la granulación por extrusión en estado fundido para obtener de ese modo los gránulos de la resina de polipropileno injertada con monómero polar. Los aditivos útiles son aquellos usados habitualmente en el campo del procesamiento de caucho y plásticos, tales como antioxidantes, plastificantes, lubricantes, agentes de desmoldeo (estearato de calcio), etc.

En el procedimiento de preparación, la temperatura de mezclado de los materiales es una temperatura de procesamiento habitual para la resina de polipropileno y se selecciona dentro del intervalo que no sólo garantiza la fusión completa de la resina de polipropileno sino que además no provoca su descomposición. Además, según las necesidades de procesamiento, pueden añadirse adyuvantes habituales para el polipropileno, tales como antioxidantes y plastificantes, en una cantidad habitual a la resina de polipropileno injertada con monómero polar.

Método para preparar una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico

Con el fin de preparar una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico, pueden someterse un ácido orgánico o su derivado (tal como anhídrido o éster) y una resina de polipropileno sólida (tal como polvos) a irradiación con microondas para la reacción de injerto para obtener un producto injertado, luego el producto injertado se hace reaccionar con una base (tal como hidróxido). El término "polipropileno injertado con ácido orgánico" o "resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico" en el presente documento incluye polipropilenos o resinas de polipropileno sólidas injertados con un ácido orgánico o su anhídrido o éster.

Preferiblemente, un polvo de polipropileno injertado con ácido orgánico y una disolución acuosa de una base se mezclan de manera suficiente para que reaccionen a vacío, y opcionalmente se usa un disolvente para lavado para

retirar la base sin reaccionar y se realiza un tratamiento de secado, para obtener de ese modo una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico.

La base puede ser un hidróxido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en amoníaco e hidróxidos metálicos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, hidróxido de hierro e hidróxido ferroso, hidróxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de cobalto, hidróxido de oro, hidróxido de aluminio, hidróxido de cobre, hidróxido de berilio e hidróxido de tierras raras, y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, y combinaciones de los mismos.

Específicamente, el método para preparar una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico puede comprender las siguientes etapas:

1') disolver un ácido orgánico o su monómero derivado en un disolvente para obtener una disolución del ácido orgánico o su monómero derivado; y disolver una base (tal como un hidróxido) en un disolvente (tal como agua) para obtener una disolución alcalina (preferiblemente una disolución acuosa);

1) mezclar de manera suficiente una resina de polipropileno sólida (tal como polvos) con la disolución del ácido orgánico o su monómero derivado obtenido en la etapa 1'), y después realizar un tratamiento de secado;

2) someter la mezcla obtenida en la etapa 1) a una irradiación con microondas, preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte;

3) lavar la mezcla irradiada obtenida en la etapa 2) con un disolvente para retirar el ácido orgánico sin reaccionar o su monómero derivado y realizar un tratamiento de secado para obtener una resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico;

4) mezclar de manera suficiente la resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico obtenida en la etapa 3) con la disolución alcalina preparada en la etapa 1') a vacío para que reaccionen;

5) lavar la mezcla de reacción obtenida en la etapa 4) con un disolvente para retirar la base que no ha reaccionado con la resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico y realizar un tratamiento de secado para obtener una resina de polipropileno sólida injertada con sal de ácido orgánico.

El disolvente anterior es al menos uno del grupo que consiste en agua y disolventes orgánicos, y entre los disolventes en la etapa 1'), la etapa 3) y la etapa 5), al menos dos son iguales o son todos diferentes entre sí.

El hidróxido en la etapa 1') puede ser uno o más del grupo que consiste en amoníaco e hidróxidos metálicos, preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, hidróxido de hierro, hidróxido ferroso, hidróxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de cobalto, hidróxido de oro, hidróxido de aluminio, hidróxido de cobre, hidróxido de berilio e hidróxido de tierras raras, más preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio y lo más preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de calcio. El hidróxido de sodio es el más preferido.

La cantidad del disolvente usado para el ácido orgánico o su monómero derivado en la etapa 1') es tal como se ha descrito anteriormente para el disolvente para los monómeros polares.

La cantidad del disolvente (preferiblemente agua) usada para disolver una base en la etapa 1') sólo se requiere que pueda disolver la base, tal como hidróxido, para formar una disolución. Preferiblemente, la cantidad de la disolución alcalina obtenida es tal que la resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico puede sumergirse por completo, para que sea más favorable para el mezclado y la reacción suficientes de ambas. Generalmente, la razón en peso del disolvente (preferiblemente agua) con respecto a la base (tal como hidróxido) puede ser de (0,1-100):100, preferiblemente (0,5-50):100, más preferiblemente (1-30):100. La cantidad de la base (tal como hidróxido) puede ser del 0,1-10 % en peso, preferiblemente del 1-8 % en peso, basado en el peso de la resina de polipropileno materia prima usada.

En este método, el tratamiento de secado en la etapa 1), la etapa 3) y la etapa 5) puede adoptar diversos métodos de secado convencionales en la técnica anterior, incluyendo, pero sin limitarse a, secado con corriente de aire, secado a temperatura ambiente, y similares. La temperatura de secado preferida es una temperatura a la que no se funde el polipropileno, por ejemplo, no más de 160 °C.

En la etapa 4), pueden usarse diversos métodos de mezclado en la técnica anterior para mezclar de manera suficiente la resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico y la disolución alcalina, preferiblemente se usan maneras de agitación y equipos de agitación habituales. Entre otros, los equipos de agitación pueden ser dispositivos de agitación convencionales tales como dispositivo de agitación magnética y dispositivo de agitación mecánica.

En la etapa 4), la disolución alcalina y la resina de polipropileno sólida injertada con ácido orgánico se mezclan de manera suficiente y se hacen reaccionar al mismo tiempo. No existe ningún requisito especial para el tiempo de reacción, siempre que la reacción avance de manera suficiente. Generalmente, después de que se complete la

adición de la disolución alcalina, se lleva a cabo adicionalmente el mezclado y al mismo tiempo la reacción avanza durante un periodo de tiempo, por ejemplo, 1-20 minutos, preferiblemente 2-8 minutos. La temperatura y presión de reacción no están limitadas y son generalmente temperatura y presión normales.

El disolvente en la etapa 5) es el mismo o diferente del disolvente en la etapa 3), e incluye al menos uno de alcoholes, cetonas, ésteres y agua, preferiblemente agua. En la etapa 5), el lavado de la mezcla de reacción después de la reacción de mezclado no está particularmente limitado, siempre que pueda retirarse la base residual, y pueda usarse un método de lavado habitual. Por ejemplo, el disolvente que tiene un volumen que supera a la resina de polipropileno sólida (tal como polvos de polipropileno) se usa para la inmersión durante un determinado periodo de tiempo (tal como 5-15 minutos) a alta temperatura inmediatamente después de la irradiación con microondas, y luego se elimina el disolvente o agua redundante mediante un dispositivo de filtración; la inmersión y la filtración se repiten múltiples veces (tal como 2-6 veces), se obtiene de ese modo una resina de polipropileno sólida limpia.

El método comprende además preferiblemente: someter el polvo obtenido en la etapa 5) anterior, opcionalmente con la adición de un aditivo, a granulación por extrusión en estado fundido para obtener gránulos de resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico. En el presente documento, para la granulación por extrusión en estado fundido, se usa un equipo de extrusión en estado fundido habitual en el procesamiento de plásticos para hacer pasar el polvo de polipropileno injertado con sal de ácido orgánico a través del equipo de extrusión en estado fundido convencional para la granulación por extrusión en estado fundido y preparar de ese modo los gránulos de resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico. Los aditivos útiles son los usados habitualmente en el campo del procesamiento de caucho y plásticos, tales como antioxidantes, plastificantes, lubricantes, agentes de desmoldeo (estearato de calcio), etc.

En el procedimiento de preparación, la temperatura de mezclado de los materiales es una temperatura de procesamiento habitual para la resina de polipropileno y se selecciona dentro del intervalo que no sólo garantiza la fusión completa de la resina de polipropileno sino que además no provoca su descomposición. Además, según las necesidades de procesamiento, pueden añadirse adyuvantes habituales para el polipropileno, tales como antioxidantes y plastificantes, en una cantidad habitual al polvo de polipropileno injertado con sal de ácido orgánico.

Método de preparación que usa un medio inorgánico absorbente de microondas

En una realización del método de preparación según la presente invención, puede usarse un medio inorgánico absorbente de microondas.

Puede añadirse un medio inorgánico absorbente de microondas antes de la irradiación con microondas. La cantidad del medio inorgánico absorbente de microondas puede ser del 0,1-10 % en peso, preferiblemente del 1-8 % en peso, basado en el peso de la resina de polipropileno sólida.

Como medio inorgánico absorbente de microondas, pueden usarse las diversas sustancias inorgánicas de la técnica anterior, que pueden absorber microondas. Por ejemplo, el medio inorgánico absorbente de microondas puede seleccionarse del grupo que consiste en hidróxidos metálicos, preferiblemente hidróxido potásico, hidróxido de bario, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, hidróxido de hierro, hidróxido ferroso, hidróxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de cobalto, hidróxido de oro, hidróxido de aluminio, hidróxido de cobre, hidróxido de berilio e hidróxido de tierras raras; sales metálicas, preferiblemente nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de bario, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio, nitrato de manganeso, nitrato de zinc, nitrato de hierro, nitrato ferroso, nitrato de cobre, nitrato de plata, cloruro de amonio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de bario, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio, cloruro de manganeso, cloruro de zinc, cloruro de hierro, cloruro ferroso, cloruro de cobre, sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de manganeso, sulfato de zinc, sulfato de hierro, sulfato ferroso, sulfato de cobre, sulfato de plata, carbonato de amonio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de bario, dihidrogenofosfato de potasio, titanato de bario, titanato de estroncio y titanato de cobre y calcio; óxidos metálicos, preferiblemente óxido férrico y óxido ferroférico; materiales de grafito, preferiblemente negro de carbono, polvo de grafito, óxido de grafeno y sus productos de reducción (siendo el agente reductor, por ejemplo, ácido ascórbico), grafeno, nanotubos de carbono y carbono activado; materiales ferroeléctricos; piedra de electrolisis; calcopirita; y sus combinaciones.

Un monómero polar (opcionalmente disuelto en un disolvente), un medio inorgánico absorbente de microondas (opcionalmente disuelto o disperso en un disolvente) y una resina de polipropileno sólida pueden mezclarse de manera suficiente antes de la irradiación con microondas. Dos del monómero polar, el medio inorgánico absorbente de microondas y la resina de polipropileno sólida pueden mezclarse en primer lugar, y luego mezclarse con el resto, o los tres pueden mezclarse entre sí. El proceso de mezclado se lleva a cabo preferiblemente en condiciones de vacío.

El proceso de mezclado puede realizarse mediante diversos métodos de mezclado usados habitualmente en la

técnica anterior, y mediante maneras de agitación y equipos de agitación habituales, tales como mezclado con agitación mecánica, mezclado centrífugo y mezclado con agitación magnética, de modo que el monómero polar se disuelva de manera suficiente en el disolvente, el medio absorbente de microondas pueda disolverse o dispersarse de manera suficiente y estable en el disolvente, y las sustancias mezcladas se mezclen de manera suficiente.

En una realización, se mezcla en primer lugar la resina de polipropileno con un monómero polar opcionalmente disuelto en un disolvente, y luego se mezcla la mezcla resultante con un medio inorgánico absorbente de microondas opcionalmente disuelto o disperso en un disolvente.

El disolvente usado para disolver el monómero polar y el disolvente usado para disolver o dispersar el medio inorgánico absorbente de microondas pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en agua y disolventes orgánicos (tales como alcoholes, cetonas, ésteres). El disolvente usado para disolver el monómero polar puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, ésteres y agua, preferiblemente acetona o etanol. El disolvente usado para disolver o dispersar el medio inorgánico absorbente de microondas puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, ésteres y agua, preferiblemente agua.

La cantidad de disolvente usada para disolver o dispersar el medio absorbente de microondas sólo es necesario que pueda disolver el medio absorbente de microondas para formar una disolución de medio absorbente de microondas, o para dispersar el medio absorbente de microondas de manera suficiente y uniforme. Preferiblemente, la cantidad de la disolución o dispersión del medio absorbente de microondas obtenida puede sumergir por completo la mezcla del monómero polar y la resina de polipropileno, de modo que sea más conveniente para el mezclado y la reacción suficientes de los tres. Generalmente, la razón en peso del disolvente con respecto al medio absorbente de microondas en la disolución o dispersión del medio absorbente de microondas puede ser de (0,1-100):100, preferiblemente (0,5-50):100, más preferiblemente (1-30):100.

Con el fin de garantizar que el medio absorbente de microondas pueda formar una dispersión de manera suficiente dispersa y estable con el disolvente, puede añadirse un tensioactivo habitual en la técnica anterior a la dispersión del medio absorbente de microondas. Generalmente, pueden usarse tensioactivos tales como de tipo polioxietileno y de tipo polioli, y la cantidad es generalmente del 0,1-100 % en peso del medio inorgánico absorbente de microondas.

Preferiblemente, puede realizarse un tratamiento de secado después del mezclado anterior para eliminar el disolvente en la mezcla antes de la irradiación con microondas. El medio absorbente de microondas puede retirarse lavando con un disolvente después del injerto por irradiación. El disolvente para lavado es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua y disolventes orgánicos, preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, ésteres y agua, y preferiblemente agua.

Otros productos y aplicaciones

En un tercer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona además gránulos o artículos, que se obtienen a partir de la resina de polipropileno injertada según la presente invención, opcionalmente con la adición de un aditivo, mediante granulación por extrusión en estado fundido o un proceso de moldeo adicional. Los aditivos útiles son aquellos usados habitualmente en el campo del procesamiento de caucho y plásticos, tales como antioxidantes, plastificantes, lubricantes, agentes de desmoldeo del molde (estearato de calcio), etc.

En un cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona materiales compuestos, materiales de unión y materiales de película recubribles, que pueden obtenerse mezclando la resina de polipropileno injertada de la presente invención con otros polímeros. El material compuesto es, por ejemplo, un material compuesto de poliolefina relleno de sustancia inorgánica y un material compuesto de poliolefina reforzado con fibra de vidrio.

En un quinto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona además el uso de la resina de polipropileno injertada de la presente invención para modificar plásticos.

La resina de polipropileno injertada con monómero polar de la presente invención puede usarse ampliamente en la modificación de plásticos, incluyendo, pero sin limitarse a, mezclar la resina de polipropileno injertada con monómero polar (gránulos o polvos) con otros polímeros para preparar materiales compuestos, materiales de unión y materiales de película recubribles, etc. Específicamente, en la modificación de plásticos, la resina de polipropileno injertada con monómero polar de la presente invención puede usarse como compatibilizador cuando el polipropileno se mezcla y se compone con otros polímeros; por ejemplo, en materiales tales como materiales compuestos de poliolefina rellenos de sustancia inorgánica, materiales compuestos de poliolefina reforzados con fibra de vidrio, materiales de unión y materiales de película recubribles, puede mejorar la interacción interfacial entre los materiales inorgánicos u otros componentes y la resina de polipropileno, de modo que el material resultante tiene excelentes propiedades globales y puede aplicarse en automóviles, herramientas e ingeniería de construcción, y otros campos.

En la presente invención, utilizando la característica de calentamiento selectivo de las microondas, el monómero polar y la resina de polipropileno sólida se someten a una reacción de injerto usando irradiación con microondas sin

la adición de un iniciador, para preparar una resina de polipropileno injertada con monómero polar sin residuo de iniciador y sin reducción significativa del peso molecular. Sin desear restringirse por ninguna teoría, el solicitante cree que la resina de polipropileno sólida (tal como polvos) es transparente a las microondas en un entorno de microondas (absorbe poca o ninguna cantidad de microondas con irradiación con microondas, no genera por tanto calor con irradiación con microondas), mientras que el monómero polar usado en la presente invención puede absorber microondas, de modo que su temperatura en el campo de microondas aumenta a más de 200 °C, y tal aumento de temperatura puede provocar la deshidrogenación del átomo de carbono terciario en la cadena molecular del polipropileno cerca del monómero polar para generar de ese modo radicales libres, y tales radicales libres inician adicionalmente la reacción del monómero polar para injertarse de ese modo sobre la cadena de polipropileno; la temperatura aumentada está cerca del punto de fusión del polipropileno y no conducirá a la escisión de la cadena del polipropileno, lo que conduce de ese modo a la reacción de injerto, pero no a la reacción de escisión de la cadena del polipropileno; tal reacción de injerto por microondas puede evitar en gran medida la reacción de escisión de la cadena β del polipropileno tras el injerto en estado fundido, no reduce el peso molecular del polipropileno y mantiene las excelentes propiedades mecánicas de los artículos. Puesto que no se añade iniciador en el método de la presente invención, la resina de polipropileno injertada obtenida no comprenderá ningún residuo de iniciador, evitando de ese modo los efectos adversos del residuo de iniciador sobre las propiedades y el procesamiento posterior del producto, y además, evitando la gran cantidad de reacciones de escisión de cadena β del polipropileno provocadas por la adición de un iniciador así como el aumento resultante del índice de fusión del polipropileno y la disminución correspondiente del peso molecular, y evitando la posible competencia entre la reacción de injerto y la reacción de autopolimerización en las circunstancias de la adición de un iniciador, para aumentar de ese modo la proporción de injerto.

En el caso de un polipropileno injertado con ácido orgánico, la reacción adicional del mismo con una base (tal como un hidróxido metálico) puede convertir el polipropileno injertado con ácido orgánico en un polipropileno injertado con sal de ácido orgánico, lo que mejorará adicionalmente la polaridad del polipropileno injertado.

En el caso preferido de añadir un medio absorbente de microondas, puede aumentarse la proporción de injerto del monómero polar. Debido al calentamiento selectivo de las microondas, se calienta el medio inorgánico absorbente de microondas, de modo que su temperatura aumenta en el entorno de microondas, fomentando de ese modo el rápido aumento de la temperatura del monómero polar cerca del mismo a por encima de 200 °C y, por tanto, iniciando más eficazmente la reacción de injerto sin que se produzca la reacción de escisión de cadena, de modo que puede realizarse una reacción de injerto eficaz en un corto periodo de tiempo y puede obtenerse un polipropileno polar que tiene una proporción de injerto relativamente alta.

Además, puesto que en el caso preferido, no se añaden monómeros de injerto auxiliares y el monómero polar y la base sin reaccionar (tal como hidróxido) pueden retirarse por completo, es posible obtener un polipropileno injertado que tiene una alta polaridad sin una disminución significativa del peso molecular, sin monómero residual, sin residuo de iniciador, y sin color ni olor.

El procedimiento de preparación de la presente invención es simple, fácil de operar, simple en cuanto a los equipos de producción, de bajo coste y fácil de industrializar.

Descripción de los dibujos

La figura 1 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras de polipropileno injertado con anhídrido maleico preparadas en los ejemplos 1 y 2 según la presente invención, en los que la curva a es la curva de un polvo de polipropileno puro, la curva b es la curva del polipropileno injertado con anhídrido maleico obtenido después de la irradiación con microondas durante 3 minutos en el ejemplo 1, y la curva c es la curva del polipropileno injertado con anhídrido maleico obtenido después de la irradiación con microondas durante 5 minutos en el ejemplo 2.

Para el polipropileno injertado con ácido orgánico, el monómero se injerta en la cadena molecular del polipropileno en forma de anhídrido. Después de lavado con agua, parte de los grupos anhídrido experimentan apertura de anillo para dar el ácido, y parte de ellos todavía son anhídrido. Puede observarse en la figura 1 que las muestras de polipropileno después de completarse el injerto tienen todos grupos anhídrido y grupos ácido carboxílico, y la prolongación del tiempo de calentamiento con microondas ayuda a aumentar la proporción de injerto.

La figura 2 muestra los espectros de infrarrojo de las muestras de polipropileno injertado con sal de ácido orgánico preparadas en los ejemplos S1 y S2 según la presente invención, en los que la curva a es la curva de un polvo de polipropileno puro, la curva b es la curva del polipropileno injertado con sal de ácido orgánico obtenido después de la irradiación con microondas durante 3 minutos en el ejemplo S1, y la curva c es la curva del polipropileno injertado con sal de ácido orgánico obtenido después de la irradiación con microondas durante 5 minutos en el ejemplo S2.

Para el polipropileno injertado con sal de ácido orgánico, sólo hay un pico de sal de ácido. Esto es porque en este momento los anhídridos o ácidos injertados en la cadena molecular del polipropileno están todos salinizados y pueden convertirse en el pico de sal de ácido. Puede observarse a partir de los espectros de infrarrojo de la figura 2 que las muestras de polipropileno injertadas después de completarse el injerto y la reacción con el hidróxido tienen

todos grupos ácido carboxílico, y la prolongación del tiempo de calentamiento con microondas ayuda a aumentar la proporción de injerto.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente con referencia a los ejemplos.

Los datos experimentales en los ejemplos y ejemplos comparativos se determinaron con los siguientes instrumentos y equipos y métodos de medición:

(1) El índice de fusión de la resina en los ejemplos y ejemplos comparativos se determinó con referencia a la norma GB/T3682-2000.

(2) El instrumento para la medición del ángulo de contacto con agua en los ejemplos y ejemplos comparativos: aparato de ensayo de ángulo de contacto German EASYDROP.

El método para preparar la muestra para medir el ángulo de contacto de la resina fue el siguiente: se disolvieron 4 g de la resina en 40 ml de xileno (reactivo analítico AR), se disolvió la resina de manera suficiente en xileno a 120 °C; después, se vertió la disolución en xileno de la resina en un vidrio de reloj que tenía un diámetro de 100 mm para la fabricación de la película, se colocó el vidrio de reloj en un horno a 110 °C para evaporar de manera suficiente el disolvente para obtener una muestra de película de resina; luego, se lavó la muestra de película de resina de manera suficiente en etanol y se secó al aire para obtener una muestra para medir el ángulo de contacto de la resina. La muestra experimentó separación de fases durante la fabricación de la película mediante el método en disolución. La fase dispersa era el lado que contenía el monómero polar (ácido orgánico o sal de ácido orgánico), y el otro lado era sólo polipropileno. Se sometió el lado que contenía el grupo lateral de monómero polar de la muestra de medición del ángulo de contacto obtenida a la medición del ángulo de contacto con agua usando el aparato de ensayo del ángulo de contacto con agua anterior.

(3) La proporción de injerto del monómero polar (ácido orgánico o sal de ácido orgánico) en los ejemplos y ejemplos comparativos se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo tal como sigue:

En primer lugar, se estableció una curva patrón. Se usaron las muestras mezcladas de anhídrido dodecenil-succínico (DDSA) resistente a altas temperaturas y resina de polipropileno pura en diferentes razones, como muestras patrón, se determinaron el área del pico de absorción de infrarrojo a 1818-1755 cm^{-1} (el máximo del pico era a aproximadamente 1782 cm^{-1}) del grupo carbonilo (grupo C=O) del anhídrido en el anhídrido dodecenil-succínico y el área de absorción a 484-435 cm^{-1} (el máximo del pico era a aproximadamente 460 cm^{-1}) del pico de patrón interno de polipropileno, y representando gráficamente la razón de los dos con relación al contenido del anhídrido maleico, pudo obtenerse una curva patrón de la proporción de injerto del anhídrido maleico en el polipropileno injertado.

El procedimiento específico para someter a ensayo la proporción de injerto de una muestra injertada fue el siguiente:

A. Para las muestras injertadas con microondas usadas en los ejemplos y ejemplos comparativos, dado que se había usado agua desionizada para retirar de manera suficiente el monómero de MAH sin reaccionar después de que se completara el injerto, sólo fue necesario prensar las muestras en una película transparente que tenía un grosor de aproximadamente 100 μm en un vulcanizador plano (una temperatura de 200 °C), luego se midió el pico de absorción característico con un espectrómetro de infrarrojo (modelo: Nicolet iS 50, Nicolet Company), y después se calculó la proporción de injerto mediante la curva patrón anterior.

B. Para las muestras injertadas con un método en estado fundido en los ejemplos comparativos, el proceso de someter a ensayo fue el siguiente: se pesó aproximadamente 1 g de la muestra de polipropileno injertado obtenida en los ejemplos comparativos, se colocó en 20 ml de xileno, se calentó hasta la disolución completa, y luego se vertió inmediatamente en 150 ml de acetona, se disolvieron en acetona las moléculas pequeñas sin reaccionar y los monómeros que no se injertaron sobre las moléculas de polipropileno, y los flóculos blancos aislados eran sustancias injertadas puras. Se filtraron, se secaron y luego se prensaron en una película transparente que tenía un grosor de aproximadamente 100 μm en un vulcanizador plano (una temperatura de 200 °C), se determinó el pico de absorción característico con un espectrómetro de infrarrojo y luego se calculó la proporción de injerto mediante la curva patrón anterior. La proporción de injerto del polipropileno injertado con sal de ácido orgánico de la presente invención puede ser igual a la proporción de injerto del polipropileno injertado con ácido orgánico obtenido en la etapa de injerto del polipropileno con el ácido orgánico.

(4) El reactor de microondas usado: instrumento de síntesis y extracción por microondas multifuncional SINEO, modelo: UWave-2000.

Las materias primas usadas en los ejemplos y ejemplos comparativos y sus fabricantes fueron las siguientes:

Polvo de polipropileno homopolimerizado (Zhenhai Refining & Chemical Company M60, MI = 60 g/10 min, obtenido mediante polimerización con un catalizador esférico), polvo de polipropileno copolimerizado al azar (Zhenhai Refining & Chemical Company M60ET, MI = 60 g/10 min, obtenido mediante polimerización con un catalizador esférico), polvo de polipropileno copolimerizado por impacto (Zhenhai Refining & Chemical Company M30RH, MI = 30 g/10 min, obtenido mediante polimerización con un catalizador esférico), anhídrido maleico (Xilong Scientific Co., Ltd.), ácido acrílico (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.), ácido metacrílico (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.), cloruro de sodio (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.), óxido de grafeno (Nanjing Jicang Nano Technology Co., Ltd.), ácido ascórbico (J&K Scientific Ltd.), hidróxido de sodio (Xilong Scientific Co., Ltd.), hidróxido de potasio (Xilong Scientific Co., Ltd.), hidróxido de calcio (Xilong Scientific Co., Ltd.), acetona (Xilong Scientific Co., Ltd.), peróxido de dicumilo (Tianjin Guangfu Fine Chemical Research Institute), antioxidante 1010 (BASF), antioxidante 168 (BASF) y estearato de calcio (Tianjin Jinke Fine Chemical Research Institute).

Ejemplo 1

Basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno homopolimerizado, se disolvió anhídrido maleico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico; se añadió la disolución en acetona de anhídrido maleico al polvo de polipropileno con agitación mecánica a vacío y se mezcló de manera suficiente, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C). Se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 3 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno; después de completarse la irradiación con microondas, se sumergió el polvo en agua desionizada durante 10 minutos y se reemplazó el agua desionizada, lo que se repitió 3 veces para garantizar la retirada de los monómeros de anhídrido maleico que no participaron en la reacción de injerto, y luego se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado. Finalmente, se extruyeron en estado fundido el polvo y 0,1 partes en masa (basado en 100 partes en masa del polvo de polipropileno homopolimerizado) de antioxidante 1010, 0,1 partes en masa de antioxidante 168 y 0,1 partes en masa de estearato de calcio y se granularon en una extrusora de doble husillo, la temperatura de la sección de alimentación de la extrusora era de 190-200 °C, la temperatura de la sección de mezclado era de 200-210 °C y la temperatura del cabezal era de 190-200 °C. Después de la extrusión y la granulación, se sometieron a ensayo el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 1'

Basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno homopolimerizado, se disolvió anhídrido maleico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico; se disolvió cloruro de sodio (3 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de cloruro de sodio; se añadió la disolución en acetona de anhídrido maleico al polvo de polipropileno con agitación mecánica a vacío y se mezcló de manera suficiente, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C). Se mezcló de manera suficiente el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con la disolución acuosa de cloruro de sodio, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C); se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico/cloruro de sodio después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 2 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno; después de completarse la irradiación con microondas, se sumergió el polvo en agua desionizada durante 10 minutos y se reemplazó el agua desionizada, lo que se repitió 3 veces para garantizar la retirada de los monómeros de anhídrido maleico y cloruro de sodio que no participaron en la reacción de injerto, y después se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado. Finalmente, se extruyeron en estado fundido el polvo y 0,1 partes en masa (basado en 100 partes en masa del polvo de polipropileno homopolimerizado) de antioxidante 1010, 0,1 partes en masa de antioxidante 168 y 0,1 partes en masa de estearato de calcio y se granularon en una extrusora de doble husillo, la temperatura de la sección de alimentación de la extrusora era de 190-200 °C, la temperatura de la sección de mezclado era de 200-210 °C y la temperatura del cabezal era de 190-200 °C. Después de la extrusión y la granulación, se sometieron a ensayo el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 1''

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico/cloruro de sodio después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 3 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1'. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno homopolimerizado (el mismo que en el ejemplo 1), se disolvieron anhídrido maleico (5 partes en masa) y peróxido de dicumilo (0,005 partes en masa) en acetona

(50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico; se añadió la disolución en acetona de anhídrido maleico al polvo de polipropileno con agitación mecánica a vacío y se mezcló de manera suficiente, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C). Se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 3 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno; después de completarse la irradiación con microondas, se sumergió el polvo en agua desionizada durante 10 minutos y se reemplazó el agua desionizada, lo que se repitió 3 veces para garantizar la retirada de los monómeros de anhídrido maleico que no participaron en la reacción de injerto, y luego se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado. Finalmente, se extruyeron en estado fundido el polvo y 0,1 partes en masa de antioxidante 1010, 0,1 partes en masa de antioxidante 168 y 0,1 partes en masa de estearato de calcio y se granularon en una extrusora de doble husillo, la temperatura de la sección de alimentación de la extrusora era de 190-200 °C, la temperatura de la sección de mezclado era de 200-210 °C y la temperatura del cabezal era de 190-200 °C. Después de la extrusión y la granulación, se sometieron a ensayo el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 2

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 3

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 4

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 10 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 10 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

Basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno homopolimerizado (el mismo que en el ejemplo 1), se disolvió peróxido de dicumilo (0,005 partes en masa) en acetona (20 partes en masa) para obtener una disolución de iniciador; se sometieron anhídrido maleico (5 partes en masa) y el polvo de polipropileno a mezclado en seco en fase sólida con una paleta de agitación en una taza metálica, y durante el proceso de mezclado, se añadió la disolución de iniciador de peróxido bien disuelta anterior. Finalmente, se extruyeron en estado fundido los reactantes bien mezclados y 0,1 partes en masa de antioxidante 1010, 0,1 partes en masa de antioxidante 168 y 0,1 partes en masa de estearato de calcio y se granularon en una extrusora de doble husillo, la temperatura de la sección de

alimentación de la extrusora era de 190-200 °C, la temperatura de la sección de mezclado era de 200-210 °C y la temperatura del cabezal era de 190-200 °C. Después de la extrusión y la granulación, se sometieron a ensayo el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 5

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (1 parte en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 6

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (1 parte en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 6

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (8 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 7

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (8 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 7

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (10 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 8

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (10 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 8

Excepto que se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 9

Excepto que se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 9

Excepto que se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 10

Excepto que se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 10

Excepto que se disolvió ácido metacrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido metacrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido metacrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 11

Excepto que se disolvió ácido metacrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido metacrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido metacrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 11

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 11'

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se disolvieron óxido de grafeno (0,5 partes en masa) y ácido ascórbico (0,5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de óxido de grafeno; se mezcló de manera suficiente el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con la disolución acuosa de óxido de grafeno, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C); y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico/óxido de grafeno después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 1 minuto bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto era el mismo que el del ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 11''

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico/óxido de grafeno después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 2 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 11'. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 12

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 12

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 13

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 13

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado al azar, se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 14

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado al azar, se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo 14

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado al azar, se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 15

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado al azar, se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo 1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 1.

Tabla 1

	Índice de fusión (g/10 min)	Proporción de injerto (%)	Ángulo de contacto con agua (°)
Polvo de polipropileno homopolimerizado (materia prima)	60	0	96
Polvo de polipropileno copolimerizado al azar (materia prima)	60	0	95
Polvo de polipropileno copolimerizado por impacto (materia prima)	30	0	96
Ejemplo 1	60	0,3	67
Ejemplo 1'	59	0,3	65
Ejemplo 1"	57	0,5	62
Ejemplo comparativo 1	63	0,2	91
Ejemplo 2	51	0,4	61
Ejemplo comparativo 2	71	0,3	67
Ejemplo 3	47	0,8	55
Ejemplo comparativo 3	83	0,8	61
Ejemplo 4	43	0,9	49
Ejemplo comparativo 4	101	0,7	54
Ejemplo comparativo 5	113	0,3	87
Ejemplo 5	60	0,1	91
Ejemplo comparativo 6	66	0,1	94
Ejemplo 6	43	1,3	40
Ejemplo comparativo 7	89	1,0	47
Ejemplo 7	41	2,1	30
Ejemplo comparativo 8	93	1,4	39
Ejemplo 8	54	0,4	71
Ejemplo comparativo 9	68	0,3	80
Ejemplo 9	51	0,7	62
Ejemplo comparativo 10	76	0,5	74
Ejemplo 10	50	0,3	79
Ejemplo comparativo 11	70	0,3	83
Ejemplo 11	53	0,4	60
Ejemplo 11'	54	0,4	58
Ejemplo 11"	51	0,6	55
Ejemplo comparativo 12	70	0,2	68
Ejemplo 12	53	0,4	71
Ejemplo comparativo 13	69	0,3	81
Ejemplo 13	52	0,3	59
Ejemplo comparativo 14	71	0,2	68
Ejemplo 14	53	0,3	74
Ejemplo comparativo 15	70	0,2	86

Puede observarse a partir de la tabla 1 que los ejemplos de la presente invención que implican polipropileno

inertado con irradiación con microondas sin la adición de un iniciador tenían una mayor proporción de injerto que los ejemplos comparativos de polipropileno inertado mediante mezclado en estado fundido con la adición de un iniciador, y no aumentó el índice de fusión del polipropileno después del injerto, es decir, no disminuyó el peso molecular. Claramente, se controló el fenómeno de escisión de cadena de la estructura principal de las resinas de polipropileno inertadas con monómero polar obtenidas en los ejemplos de la presente invención, para garantizar de ese modo que no se dañaban las propiedades mecánicas de las resinas. Además, puede observarse que en los ejemplos comparativos que implican el injerto por irradiación con microondas con la adición de un peróxido, incluso en las condiciones de injerto por irradiación con microondas, aumentó bruscamente el índice de fusión del polipropileno debido a la adición del peróxido; y debido a la competencia entre la reacción de injerto y la reacción de autopolimerización, con el mismo tiempo de irradiación con microondas, la proporción de injerto de las muestras obtenidas sin la adición de un peróxido siempre fue mayor que la de las muestras obtenidas con la adición de un peróxido. Cuanto mayor fue la proporción de injerto, menor fue el ángulo de contacto con agua después de la formación de película. Los polipropilenos inertados según la presente invención se cambiaron de la no hidrofilia (ángulo de contacto mayor de 90°) del polipropileno materia prima a hidrofilia.

Además, puede observarse que en el caso de añadir adicionalmente un medio inorgánico absorbente de microondas, puedo aumentarse adicionalmente la proporción de injerto del polipropileno inertado, y pudieron reducirse el ángulo de contacto con agua y el índice de fusión. Además, en comparación con el caso en el que no se añadió ningún medio inorgánico absorbente de microondas, el uso de un medio inorgánico absorbente de microondas pudo lograr resinas de polipropileno inertadas que tenían propiedades similares en un tiempo de irradiación con microondas más corto, mejorando de ese modo la eficiencia de producción.

Ejemplo S1

Basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno homopolimerizado, se disolvió anhídrido maleico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico; se disolvió hidróxido de sodio (5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio; se añadió la disolución en acetona de anhídrido maleico al polvo de polipropileno con agitación mecánica a vacío y se mezcló de manera suficiente, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C). Se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 3 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno; después de completarse la irradiación con microondas, se sumergió el polvo en agua desionizada durante 10 minutos y se reemplazó el agua desionizada, lo que se repitió 3 veces para garantizar la retirada de los monómeros de anhídrido maleico que no participaron en la reacción de injerto, y luego se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado; se añadió la disolución acuosa de hidróxido de sodio al polvo de polipropileno inertado con anhídrido maleico secado con agitación a vacío y se mezcló de manera suficiente, después de la adición de la disolución acuosa de hidróxido de sodio, se mezcló adicionalmente con agitación y se llevó a cabo la reacción durante 5 minutos. Después de completarse la reacción, se usó agua desionizada para lavar el polvo según la etapa de lavado anterior, luego se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado. Finalmente, se extruyeron en estado fundido el polvo y 0,1 partes en masa (basado en 100 partes en masa del polvo de polipropileno homopolimerizado) de antioxidante 1010, 0,1 partes en masa de antioxidante 168 y 0,1 partes en masa de estearato de calcio y se granularon en una extrusora de doble husillo, la temperatura de la sección de alimentación de la extrusora era de 190-200 °C, la temperatura de la sección de mezclado era de 200-210 °C y la temperatura del cabezal era de 190-200 °C. Después de la extrusión y la granulación, se sometieron a ensayo el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S1

Basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno homopolimerizado (el mismo que en el ejemplo S1), se disolvieron anhídrido maleico (5 partes en masa) y peróxido de dicumilo (0,005 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico; se disolvió hidróxido de sodio (5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio; se añadió la disolución en acetona de anhídrido maleico al polvo de polipropileno con agitación mecánica a vacío y se mezcló de manera suficiente, luego se secó la mezcla (se secó en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C). Se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 3 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno; después de completarse la irradiación con microondas, se sumergió el polvo en agua desionizada durante 10 minutos y se reemplazó el agua desionizada, lo que se repitió 3 veces para garantizar la retirada de los monómeros de anhídrido maleico que no participaron en la reacción de injerto, y luego se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado; se añadió la disolución acuosa de hidróxido de sodio al polvo de polipropileno inertado con anhídrido maleico secado con agitación a vacío y se mezcló de manera suficiente, después de la adición de la disolución acuosa de hidróxido de sodio, se mezcló adicionalmente con agitación y se llevó a cabo la reacción durante 5 minutos. Después de completarse la reacción, se usó agua desionizada para lavar el polvo según la etapa de lavado anterior, luego se colocó el polvo en un horno de secado con corriente de aire a 80 °C para el secado.

Finalmente, se extruyeron en estado fundido el polvo y 0,1 partes en masa de antioxidante 1010, 0,1 partes en masa de antioxidante 168 y 0,1 partes en masa de estearato de calcio y se granularon en una extrusora de doble husillo, la temperatura de la sección de alimentación de la extrusora era de 190-200 °C, la temperatura de la sección de mezclado era de 200-210 °C y la temperatura del cabezal era de 190-200 °C. Después de la extrusión y la granulación, se sometieron a ensayo el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S2

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S2

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S3

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S3

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S4

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 10 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S4

Excepto que se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 10 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S5

Excepto que se disolvió hidróxido de sodio (1 parte en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S5

Excepto que se disolvió hidróxido de sodio (1 parte en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S6

Excepto que se disolvió hidróxido de sodio (8 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S6

Excepto que se disolvió hidróxido de sodio (8 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S7

Excepto que se disolvió hidróxido de sodio (10 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S7

Excepto que se disolvió hidróxido de sodio (10 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de sodio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S8

Excepto que se disolvió hidróxido de potasio (5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de potasio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S8

Excepto que se disolvió hidróxido de potasio (5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de potasio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S9

Excepto que se disolvió hidróxido de calcio (5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para obtener una disolución acuosa de hidróxido de calcio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo comparativo S9

Excepto que se disolvió hidróxido de calcio (5 partes en masa) en agua desionizada (50 partes en masa) para

obtener una disolución acuosa de hidróxido de calcio, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo comparativo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S10

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (1 parte en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S11

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (8 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S12

Excepto que se disolvió anhídrido maleico (10 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de anhídrido maleico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 7 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S13

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S14

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado por impacto, se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S15

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado al azar, se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/anhídrido maleico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S16

Excepto que, basado en 100 partes en masa de un polvo de polipropileno copolimerizado al azar, se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S17

5 Excepto que se disolvió ácido acrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido acrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido acrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

Ejemplo S18

10 Excepto que se disolvió ácido metacrílico (5 partes en masa) en acetona (50 partes en masa) para obtener una disolución en acetona de ácido metacrílico, y se irradió el polvo seco de la mezcla de polipropileno/ácido metacrílico después del secado, con un microondas (potencia de 700 W) durante 5 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno, el resto fue igual que en el ejemplo S1. Se sometió a ensayo la muestra para determinar el índice de fusión, el ángulo de contacto y la proporción de injerto, y se muestran los resultados de ensayo en la tabla 2.

15

Tabla 2

	Índice de fusión (g/10 min)	Proporción de injerto (%)	Ángulo de contacto con agua (°)
Polvo de polipropileno homopolimerizado (materia prima)	60	0	96
Polvo de polipropileno copolimerizado al azar (materia prima)	60	0	95
Polvo de polipropileno copolimerizado por impacto (materia prima)	30	0	96
Ejemplo S1	58	0,3	50
Ejemplo comparativo S1	63	0,2	63
Ejemplo S2	51	0,4	15
Ejemplo comparativo S2	71	0,3	58
Ejemplo S3	47	0,8	0
Ejemplo comparativo S3	83	0,8	39
Ejemplo S4	43	0,9	0
Ejemplo comparativo S4	101	0,7	17
Ejemplo S5	51	0,4	21
Ejemplo comparativo S5	71	0,3	60
Ejemplo S6	51	0,4	15
Ejemplo comparativo S6	71	0,3	58
Ejemplo S7	51	0,4	14
Ejemplo comparativo S7	71	0,3	58
Ejemplo S8	51	0,4	16
Ejemplo comparativo S8	71	0,3	58
Ejemplo S9	51	0,4	19
Ejemplo comparativo S9	71	0,3	58
Ejemplo S10	60	0,1	83
Ejemplo S11	43	1,3	30
Ejemplo S12	41	2,1	15
Ejemplo S13	53	0,4	51
Ejemplo S14	53	0,4	60
Ejemplo S15	52	0,3	47
Ejemplo S16	53	0,3	60
Ejemplo S17	54	0,4	58
Ejemplo S18	50	0,3	63

Puede observarse a partir de la tabla 2 que los ejemplos de la presente invención que implican polipropileno injertado con una sal de ácido orgánico con irradiación con microondas sin la adición de un iniciador tenían una mayor proporción de injerto que los ejemplos comparativos de polipropileno injertado mediante mezclado en estado fundido con la adición de un iniciador, y no aumentó el índice de fusión del polipropileno después del injerto, es decir, no disminuyó el peso molecular. Claramente, se controló el fenómeno de escisión de cadena de la estructura principal de las resinas de polipropileno injertadas con sal de ácido orgánico obtenidas en los ejemplos de la presente invención, para garantizar de ese modo que no se dañaban las propiedades mecánicas de las resinas. Además, puede observarse que en los ejemplos comparativos que implican el injerto por irradiación con microondas con la adición de un peróxido, incluso en las condiciones de injerto por irradiación con microondas, aumentó bruscamente el índice de fusión del polipropileno debido a la adición del peróxido; y debido a la competencia entre la

reacción de injerto y la reacción de autopolimerización, con el mismo tiempo de irradiación con microondas, la proporción de injerto de las muestras obtenidas sin la adición de un peróxido siempre fue mayor que la de las muestras obtenidas con la adición de un peróxido.

5 Puede observarse además a partir de la tabla 2 que para los polipropilenos injertados con sal de ácido orgánico según los ejemplos de la presente invención, cuanto mayor fue la proporción de injerto, menor fue el ángulo de contacto con agua después de la formación de película. Los polipropilenos injertados con sal de ácido orgánico según la presente invención se cambiaron de la no hidrofilia (ángulo de contacto de más de 90°) del polipropileno materia prima a hidrofilia, o incluso el ángulo de contacto puede alcanzar 0°.

10 Adicionalmente, tal como puede observarse a partir de la comparación entre la tabla 1 y la tabla 2, después de añadir hidróxido, el ángulo de contacto con agua del polipropileno injertado con sal de ácido orgánico que tiene la misma proporción de injerto era evidentemente menor que el ángulo de contacto con agua del polipropileno injertado con ácido orgánico. Por tanto, la adición de hidróxido pudo aumentar adicionalmente la polaridad del polipropileno injertado.

15

REIVINDICACIONES

1. Resina de polipropileno injertada con monómero polar, en la que la resina de polipropileno injertada no contiene residuos de iniciador, y el monómero polar es capaz de absorber microondas para aumentar su temperatura en el campo de microondas hasta más de 200 °C y se selecciona del grupo que consiste en ácidos orgánicos, así como anhídridos, ésteres y sales de ácidos orgánicos,
 5 en la que hay grupos laterales del monómero polar en la estructura principal de moléculas de polipropileno, y la proporción de injerto del monómero polar es del 0,01 %-8 %; y
 10 en la que el índice de fusión de la resina de polipropileno injertada es menor o igual que el índice de fusión de la resina de polipropileno como base de injerto.
2. Resina de polipropileno injertada según la reivindicación 1, en la que el monómero polar se selecciona del grupo que consiste en anhídridos, ácidos y ésteres maleicos de anhídrido maleico, ácidos (met)acrílicos, anhídridos y ésteres de ácido (met)acrílico, acetatos de vinilo, ácidos alqueniilsulfónicos y anhídridos y ésteres de los mismos, ácido p-estirilfórmico, ácido p-estirilacético, ácido itacónico, ácido oleico, ácido araquidónico, y combinaciones de los mismos y formas de sal de los mismos.
3. Resina de polipropileno injertada según la reivindicación 2, en la que el éster de ácido (met)acrílico es metacrilato de glicidilo.
4. Resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la proporción de injerto es del 0,01 %-6 %.
5. Resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el valor del ángulo de contacto con agua de la resina de polipropileno injertada es menor de 90°, preferiblemente menor de 65°, y más preferiblemente de 50°-0°, tal como se mide en una película preparada a partir de la resina de polipropileno injertada mediante un método en disolución.
6. Resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina de polipropileno como base de injerto se selecciona del grupo que consiste en homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno y mezclas de los mismos, preferiblemente copolímeros al azar de propileno, en la que el comonómero en el copolímero al azar de propileno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en etileno, α -olefinas distintas de propileno, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ a C₈, y combinaciones de los mismos, y más preferiblemente, el copolímero al azar de propileno comprende sólo etileno o una α -olefina distinta de propileno como comonómero;
 35 preferiblemente, la resina de polipropileno como base de injerto es una resina de polipropileno de impacto, que comprende una fase de caucho además de un homopolímero de propileno, la fase de caucho es un copolímero formado por propileno y el comonómero de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etileno y α -olefinas distintas de propileno, preferiblemente etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ a C₈, preferiblemente, la fase de caucho de la resina de polipropileno de impacto se forma polimerizando propileno y etileno o una α -olefina distinta de propileno;
 40 preferiblemente, la resina de polipropileno usada como base de injerto está en forma sólida, incluyendo polvo, gránulos o artículos, preferiblemente polvo de polipropileno obtenido mediante polimerización usando un catalizador esférico.
7. Resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la resina de polipropileno injertada se obtiene sometiendo el monómero polar y la resina de polipropileno sólida a una reacción de injerto usando irradiación con microondas sin la adición de un iniciador y opcionalmente sometiendo además el producto obtenido después de la reacción de injerto a formación de sal.
8. Método para la preparación de una resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la etapa de someter el monómero polar, preferiblemente en forma líquida o de disolución, y la resina de polipropileno sólida, preferiblemente libre de un antioxidante, a una reacción de injerto usando irradiación con microondas sin la adición de un iniciador, preferiblemente, durante la reacción de injerto, no se usan monómeros de injerto auxiliares; en el que, preferiblemente, la potencia de irradiación de la irradiación con microondas es de 100 w-2000 w, preferiblemente 500-1000 w, el tiempo de irradiación es de 1 s-120 min, preferiblemente 1 min-30 min.
9. Método según la reivindicación 8, en el que la cantidad del monómero polar es del 0,1-10 % en peso, preferiblemente del 1-8 % en peso basado en el peso de la resina de polipropileno sólida.

10. Método según la reivindicación 8 ó 9, en el que el método comprende las siguientes etapas:

1) mezclar el monómero polar con la resina de polipropileno sólida, preferiblemente en condiciones de vacío; en el que, preferiblemente, el monómero polar está en forma de una disolución disuelta en un disolvente, y se seca la mezcla obtenida en la etapa 1) para eliminar el disolvente antes de la etapa 2), el disolvente es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo de alcoholes, cetonas, ésteres y agua, y es preferiblemente acetona o etanol;

y

2) someter la mezcla obtenida en la etapa 1) a irradiación con microondas, preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte, en el que, preferiblemente, el gas inerte es uno o más seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, helio y argón; preferiblemente, se lava la mezcla irradiada obtenida en la etapa 2) para retirar los monómeros polares sin reaccionar, y se seca, el disolvente usado para el lavado es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo de alcoholes, cetonas, ésteres y agua, y es preferiblemente agua.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el monómero polar es un ácido orgánico o su anhídrido o éster, el producto obtenido después de la reacción de injerto con irradiación con microondas se hace reaccionar adicionalmente con una base, más preferiblemente, se mezcla el polvo de polipropileno injertado con ácido orgánico y se hace reaccionar con una disolución acuosa de la base a vacío, opcionalmente, se usa un disolvente para lavado para retirar la base sin reaccionar y se realiza un tratamiento de secado, para obtener de ese modo una resina de polipropileno injertada con sal de ácido orgánico;

en el que, preferiblemente, la base es un hidróxido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en amoníaco e hidróxidos metálicos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, hidróxido de hierro, hidróxido ferroso, hidróxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de cobalto, hidróxido de oro, hidróxido de aluminio, hidróxido de cobre, hidróxido de berilio e hidróxido de tierras raras, y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, y combinaciones de los mismos;

en el que, preferiblemente, la cantidad de la base es del 0,1-10 % en peso, preferiblemente del 1-8 % en peso, basado en el peso de la resina de polipropileno usada.

12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que se añade un medio inorgánico absorbente de microondas;

en el que, preferiblemente, la cantidad del medio inorgánico absorbente de microondas es del 0,1-10 % en peso, preferiblemente del 1-8 % en peso, basado en el peso de la resina de polipropileno sólida;

en el que, preferiblemente, el medio inorgánico absorbente de microondas se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos metálicos, preferiblemente hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de estroncio, hidróxido de calcio, hidróxido de hierro, hidróxido ferroso, hidróxido de zinc, hidróxido de magnesio, hidróxido de cobalto, hidróxido de oro, hidróxido de aluminio, hidróxido de cobre, hidróxido de berilio e hidróxido de tierras raras; sales metálicas, preferiblemente nitrato de amonio, nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de bario, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio, nitrato de manganeso, nitrato de zinc, nitrato de hierro, nitrato ferroso, nitrato de cobre, nitrato de plata, cloruro de amonio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de bario, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio, cloruro de manganeso, cloruro de zinc, cloruro de hierro, cloruro ferroso, cloruro de cobre, sulfato de amonio, sulfato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, sulfato de manganeso, sulfato de zinc, sulfato de hierro, sulfato ferroso, sulfato de cobre, sulfato de plata, carbonato de amonio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de bario, dihidrogenofosfato de potasio, titanato de bario, titanato de estroncio y titanato de cobre y calcio; óxidos metálicos, preferiblemente óxido férrico y óxido ferroférico; materiales de grafito, preferiblemente negro de carbono, polvo de grafito, óxido de grafito y sus productos de reducción, grafito, nanotubos de carbono y carbono activado; materiales ferroeléctricos; piedra de electrolisis; calcopirita; y sus combinaciones;

en el que, preferiblemente, antes de la radiación con microondas, se mezclan un monómero polar opcionalmente disuelto en un disolvente, un medio inorgánico absorbente de microondas opcionalmente disuelto o disperso (preferiblemente con la adición de un tensioactivo) en un disolvente y una resina de polipropileno sólida, preferiblemente en condiciones de vacío, en el que el disolvente usado para disolver el monómero polar y el disolvente usado para disolver o dispersar el medio inorgánico absorbente de microondas son iguales o diferentes, y se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en agua y

- 5 disolventes orgánicos, tales como alcoholes, cetonas, ésteres, y opcionalmente, después de mezclar, se realiza un tratamiento de secado para eliminar el disolvente; más preferiblemente, se mezcla en primer lugar la resina de polipropileno con un monómero polar opcionalmente disuelto en un disolvente, y luego se mezcla la mezcla resultante con un medio inorgánico absorbente de microondas opcionalmente disuelto o disperso en un disolvente;
- preferiblemente, se lava la mezcla después de la irradiación para retirar los monómeros polares sin reaccionar y opcionalmente retirar el medio inorgánico absorbente de microondas, y se seca.
- 10 13. Gránulos o artículos, obtenidos a partir de la resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la resina de polipropileno injertada preparada mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, opcionalmente con la adición de un aditivo, mediante granulación por extrusión en estado fundido o un procedimiento de moldeo adicional.
- 15 14. Materiales compuestos, materiales de unión y materiales de película recubribles, preparados mezclando la resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la resina de polipropileno injertada preparada mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, con otros polímeros.
- 20 15. Uso de la resina de polipropileno injertada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la resina de polipropileno injertada preparada mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, para la modificación de plásticos.

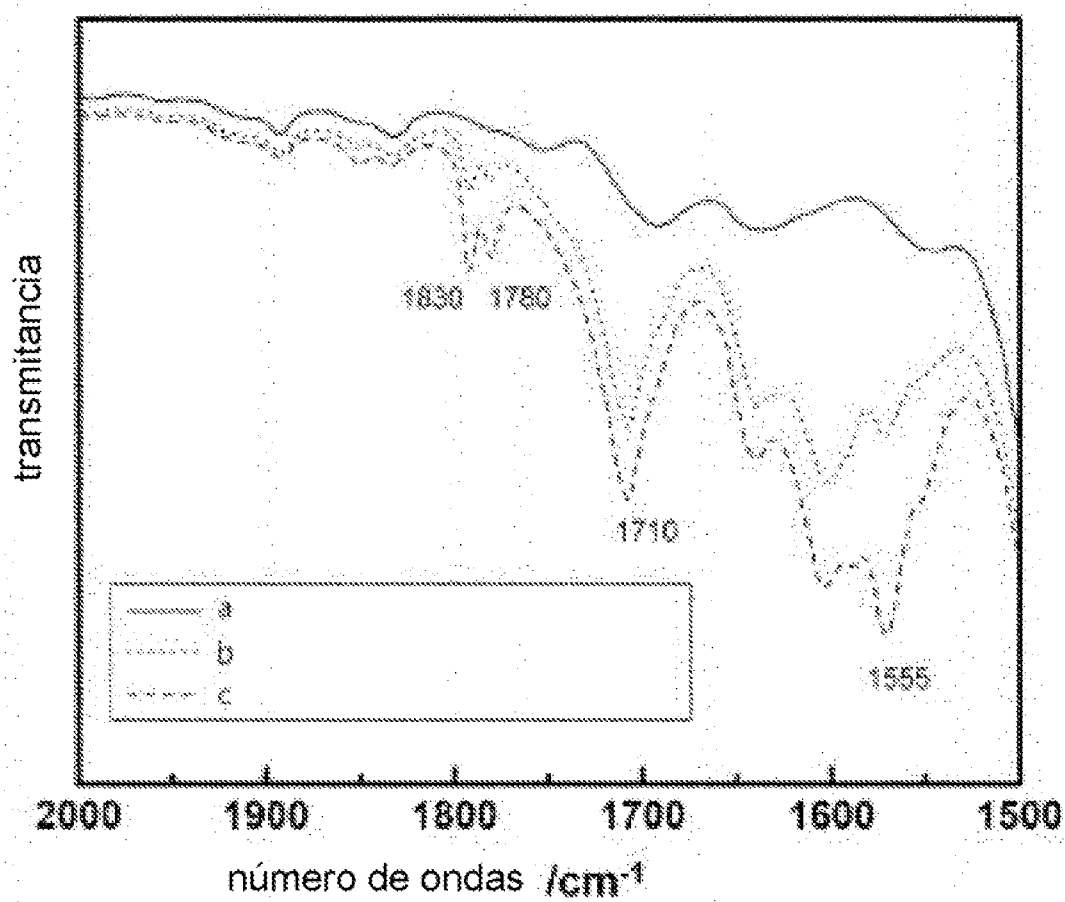


Fig. 1

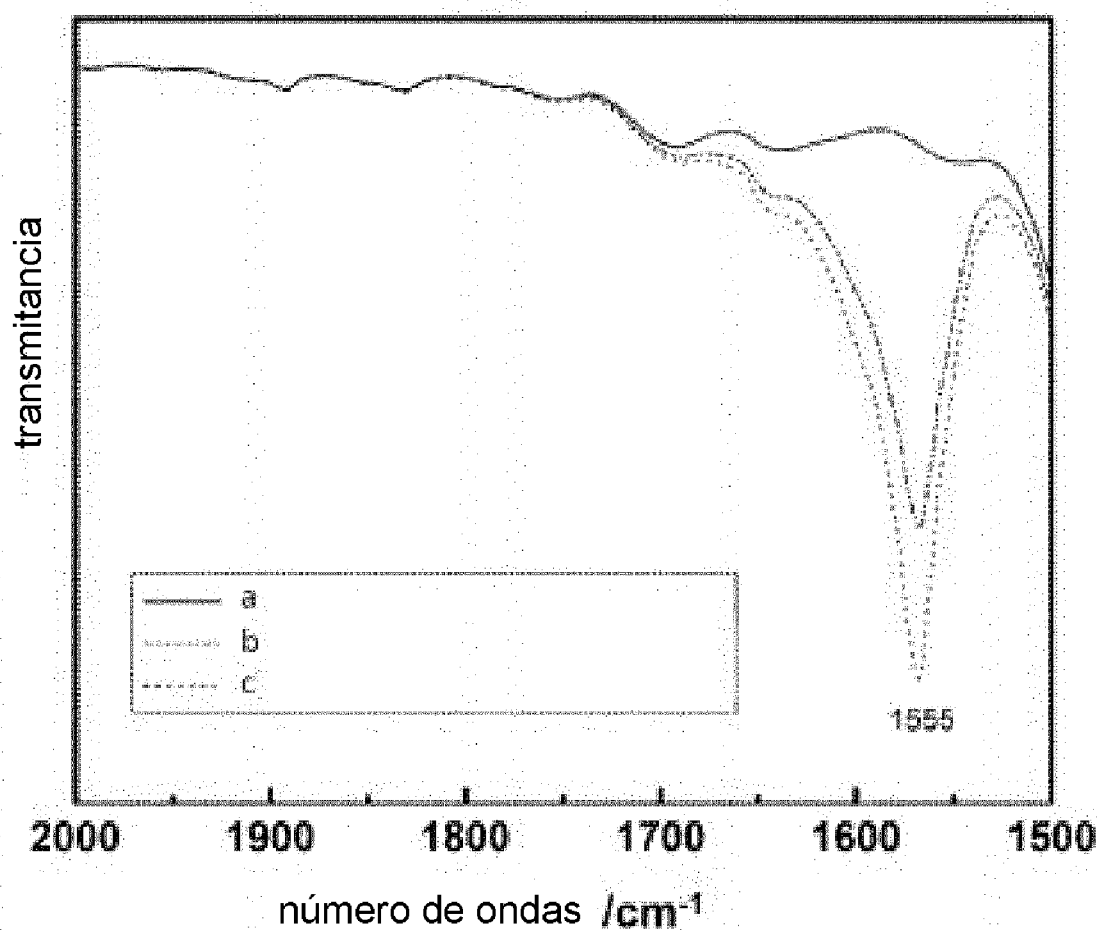


Fig. 2