



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 190 960**

51 Int. Cl.:  
**C08F 255/02** (2006.01)  
**C08G 81/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **00920551 .9**
- 86 Fecha de presentación : **20.03.2000**
- 87 Número de publicación de la solicitud: **1187860**
- 87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.03.2002**

54 Título: **Polipropileno con una ramificación de cadena larga mejorada.**

30 Prioridad: **19.03.1999 EP 99105661**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.09.2003**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.09.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.09.2007**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es: **Charlier, Yves**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 190 960 T5

## DESCRIPCIÓN

Polipropileno con una ramificación de cadena larga mejorada.

5 La presente invención, se refiere al polipropileno, que tiene una ramificación de cadena larga mejorada, presentando, de una forma particular, tales tipos de polipropileno, una alta resistencia a la fusión, conformidad de recuperación (recuperación elástica) y/o buen tiempo de relajación. El polipropileno con ramificación de cadena larga mejorada en concordancia con la presente invención, se obtiene mediante la irradiación de polipropileno con un haz de electrones de alta energía, en presencia de un agente de injerto.

10 La resina de polipropileno, se utiliza en una variedad de aplicaciones diferentes. No obstante, la resina de polipropileno, sufre de uno los problemas consistentes en tener una reducida resistencia a la fusión, la cual restringe la utilización del polipropileno en un gran número de aplicaciones, debido al hecho de que, el polipropileno, es difícil de procesar. Se conoce, en el este arte especializado de la técnica, el incrementar la resistencia a la fusión del polipropileno, procediendo, por ejemplo, a irradiar el polipropileno con un haz de electrones. Se conoce el hecho de que, la irradiación mediante haz de electrones, modifica de una forma significativa la estructura de una molécula de polipropileno. La irradiación del polipropileno, tiene como resultado una escisión e injerto de la cadena (o ramificación), pudiendo acontecer ambos fenómenos simultáneamente. Hasta ciertos niveles de dosificaciones de radiación, es posible el producir, a partir de una molécula lineal de polipropileno que se haya producido utilizando catalizadores del tipo Ziegler-Natta, una molécula de polímero modificada, que tenga largas ramificaciones con terminales libres, pero, las propiedades, no se mejoran de una forma significativa.

25 Así, por ejemplo, el documento de solicitud de patente estadounidense US-A-5.554.668, da a conocer un procedimiento para la irradiación de polipropileno, con objeto de incrementar la resistencia a la fusión de éste. Un incremento en la resistencia a la fusión, se logra procediendo a reducir la tasa de fluidez del fundente, que se conoce, de otra forma, como índice de fluidez. Se revela, en dicho documento, el hecho de que, un material polímero de polipropileno lineal, se irradia con radiación ionizante de alta energía, preferiblemente, un haz de electrones, a una tasa de dosificación comprendida dentro de los márgenes que van desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente  $1 \times 10^4$  Mrads por minuto, durante un período de tiempo suficiente como para que acontezca una sustancial cantidad de escisión de la molécula de polímero de propileno, lineal, pero que sea insuficiente como para provocar la gelificación del material. A continuación de ello, el material, se mantiene durante un transcurso de tiempo suficiente, pero demasiado largo como para que se forme una cantidad significativa de ramificaciones de cadena larga. Finalmente, el material, se trata con objeto de desactivar sustancialmente todos los radicales libres presentes en el material irradiado. Adicionalmente a ello, la especificación, da a conocer el uso de una gama muy amplia de tasas de dosificaciones, a saber, entre dentro de unos márgenes comprendidos entre unos valores que van de 1 a  $1 \times 10^4$  Mrad por minuto. Altas tasas de dosificación que sean mayores de aproximadamente 40 Mrad, pueden dar como resultado una estructura reticulada completamente reticulada del polipropileno. Tal tipo de estructura reticulada, es difícil de procesar.

40 El documento de solicitud de patente CA-A-2.198.651, da a conocer un procedimiento continuo para la producción de mezclas de polipropileno, de una resistencia al agrietamiento por tensión y resistencia a la fusión incrementadas, en la cual, se emplea un acelerador del haz de electrones de baja energía, con una energía que se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 150 a 300 KeV, a una dosis de radiación comprendida dentro de unos márgenes que van de 0,05 a 12 Mrads. Este procedimiento, sufre también de la desventaja de que, la tasa de producción, de la materia en forma de polvo irradiada, puede ser algo baja, para su aceptación comercial. Además de ello, el polipropileno en forma de polvo a irradiarse, debe ser en forma de partículas muy finas. La especificación, revela el hecho de que, pueden añadirse monómeros insaturados bifuncionales, antes y/o después de la irradiación. Tales tipos de componentes, pueden comprender, compuestos de divinilo, compuestos de alquilo, dienos, o mezclas de entre éstos. Estos monómeros insaturados bifuncionales, pueden polimerizarse con la ayuda de radicales libres, durante la irradiación. No obstante, no se facilita indicación alguna en cuanto a cómo proceder para incrementar la ramificación de cadena larga del polipropileno.

55 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.520.773, da a conocer una composición de resina de polietileno, expandible, que incluye polipropileno opcionalmente mezclado con polietileno. Con objeto de prepararse una espuma reticulada, se procede a irradiar una composición de resina expandible, con radiación ionizante, para reticular la resina. La radiación ionizante, puede incluir radiación de electrones, a una dosificación comprendida dentro de unos márgenes que van de 1 a 20 Mrad. Se da a conocer el hecho de que, para reticular la resina, pueden emplearse agentes reticulantes auxiliares, los cuales incluyen un monómero bifuncional, ejemplificado por el 1,9-nonanodioldimetacrilato.

60 Los documentos de solicitudes de patente estadounidense US-A-2.948.666 y US-A-5.605.936, dan a conocer procedimientos para la producción de polipropileno irradiado. La última de estas especificaciones, da a conocer la producción de un material polímero de polipropileno, no lineal, de alto peso molecular, caracterizado por una alta resistencia a la fusión, mediante una alta energía de irradiación, de un polímero de polipropileno, lineal, de alto peso molecular. Se da a conocer que, la radiación ionizante para su utilización en la etapa de irradiación, puede comprender electrones correspondientes a un haz de electrones generado a partir de un generador de electrones, que tiene un potencial de aceleración comprendido dentro de unos márgenes que van desde 500 a 4.000 kV. Para un material polímero sin contenido de dieno polimerizado, la dosificación de la radiación ionizante, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,5 a 7 Mrad. Para material polímero de propileno que tiene un contenido de dieno polimerizado,

## ES 2 190 960 T5

la dosificación, se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 0,2 a 2 Mrad. Pero, otra vez, no existe indicación alguna en cuanto a lo referente a la ramificación de cadena larga.

5 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.821.018, da a conocer la preparación de polímeros de olefinicos reticulables, los cuales se han sometido a radiación ionizante. La especificación, ejemplifica los haces de electrones de energía relativamente baja, y bajas dosificaciones, para partir cadenas poliméricas, con objeto de injertar derivados de silano en la cadena polimérica. La especificación, no se refiere al problema de lograr una alta resistencia a la fusión de los polímeros.

10 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.519.341, da a conocer el injertado de monómeros de vinilo en polímeros de olefina en forma de partículas, mediante la irradiación del polímero y tratado posterior con un monómero de injerto. En un ejemplo, el polipropileno, se irradia con un haz de electrones que tiene una energía de 2 MeV y se trata subsiguientemente con anhídrido maleico como monómero de injerto.

15 El documento de solicitud de patente estadounidense US-A-5.411.994, da a conocer la producción de copolímeros de injerto de poliolefinas, en las cuales, una masa de partículas de polímero poliolefina, se irradia y, a continuación, la masa, se trata con monómero de vinilo en forma líquida. La dosificación de radiación ionizante, es de aproximadamente 1 a 12 Mrad y, la radiación ionizante, comprende de una forma preferible electrones de un haz de electrones generado por un generador de electrones que tiene un potencial de aceleración comprendido entre unos márgenes que  
20 van de 500 a 4.000 kV. El polímero, en primer lugar, se irradia y, a continuación, se trata con un agente de injerto.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.792.905, da a conocer la producción continua de mezclas de polipropileno de resistencia incrementada al agrietamiento por tensión y de resistencia a la fusión, mediante la acción de una radiación ionizante. La energía de la radiación ionizante, se encuentra comprendida dentro de unos márgenes  
25 que van de 150 a 300 keV y, la dosis de radiación, se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van de 0,05 a 12 Mrad.

La presente invención, tiene como objetivo el proporcionar resinas de polipropileno que tengan una ramificación de cadena larga mejorada, así como también una resistencia a la fusión mejorada. De una forma particular, el índice  
30 de ramificación del polipropileno de la invención, debería ser inferior a 0,7. Es también un objetivo de la presente invención, el proporcionar un procedimiento para preparar polipropileno con una ramificación de cadena larga sustancialmente incrementada, en las moléculas de polipropileno, después de la irradiación, al mismo tiempo que se emplean dosis relativamente bajas de irradiación. Es un objetivo adicional de la presente invención, el producir polipropileno que tenga no únicamente una ramificación de cadena larga mejorada y una resistencia a la fusión mejorada, sino  
35 también el mejorar la conformidad de recuperación (recuperación elástica) y el tiempo de relajación.

En concordancia con lo anteriormente expuesto, la presente invención, proporciona un polipropileno que tiene una ramificación de cadena larga incrementada, que tiene particularmente un índice de ramificación inferior a 0,7 de resistencia a la fusión. Se ha encontrado, de una forma inesperada, el hecho de que, tal tipo de polipropileno  
40 de ramificación de cadena larga mejorada (LCB [del inglés, long chain branching]), puede obtenerse procediendo a irradiar polipropileno con un haz de electrones, que tenga una energía de por lo menos 5 MeV y con una dosis de radiación comprendida dentro de unos márgenes que van de 5 a 100 kGray, en presencia de tetravinil silano, para formar ramificaciones de cadena larga, en las moléculas de polipropileno. Se proporciona también un procedimiento como se reivindica.

45 Se ha encontrado también, de una forma inesperada, el hecho de que tales polipropilenos de LCB (de ramificación de cadena larga), pueden obtenerse con altas energías, debido al uso conjunto de agentes de injerto específicos, durante la etapa de irradiación, como se mencionan en las reivindicaciones.

50 Tal tipo de mejora, se ha encontrado, y finalmente, se ha medido, mediante la determinación del índice de ramificación.

El índice de ramificación, tal y como se menciona en la presente solicitud de patente, se obtiene mediante la relación de los valores del MW (peso molecular) medio, inferidos a partir de la medición reológica de una viscosidad de  
55 cizallamiento cero, y puntos de paso superiores, tal y como se describe en Polymer Testing 11 (Ensayos de polímeros 11), 89 (1992), por Bernsreitner y colegas.

De una forma preferible, el polipropileno, se irradia con una energía de por lo menos 10 MeV.

60 El polipropileno, puede ser un homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio o de bloque, de polipropileno, y una o más olefinas y/o dienos, seleccionados de entre etileno y 1-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, las cuales pueden ser lineales o ramificadas. El homopolímero de polipropileno, puede encontrarse reforzado mediante partículas de caucho, por ejemplo, partículas de caucho de etileno-polipropileno, típicamente, en un porcentaje de hasta un 30% en peso. El polipropileno, puede ser un terpolímero, opcionalmente, con un dieno, por ejemplo, norbornadieno, como un  
65 comonómero.

En concordancia con el procedimiento de la presente invención, el polipropileno al ser irradiado, se mezcla previamente a la irradiación, con el agente de injerto, el cual incrementa la ramificación de cadena larga de las moléculas del

## ES 2 190 960 T5

propileno, como resultado de la irradiación. El agente de injerto, se incorpora directamente en la molécula de propileno, durante la etapa de irradiación. El agente de injerto, se elige del grupo consistente en compuestos de organosilanos de la fórmula  $A_{4-n}SiR_n$ , en donde, A, son grupos acrilato o metacrilato o vinilo, idénticos o diferentes, en donde, R, son grupos alcoxi o acetoxi, idénticos o diferentes y, en donde, n, es 1 ó 2; derivados de di-furano; derivados de éster de ácidos grasos; y tetravinilsilano.

Un agente de injerto particularmente preferido, comprende tetravinilsilano.

El agente de injerto empleado en concordancia con un aspecto de la presente invención, da como resultado, después de la irradiación, moléculas de polipropileno que tienen algunos grupos terminales con finales libres, con una densidad de reticulación que no es tan alta como para reducir la procesabilidad del polímero.

En una forma de presentación particularmente preferida de la presente invención, el homopolímero de polipropileno, en forma de lanilla, o en forma de polvo, en un entorno medioambiental libre de oxígeno, se mezcla con el agente de injerto. De una forma preferible, el agente de injerto, comprende una cantidad comprendida dentro de unos márgenes dentro de unos márgenes que van un 0,01 a un 5%, en peso, del polipropileno, de una forma más preferible, dentro de unos márgenes que van de un 0,01 a un 1%, en peso, del polipropileno. Un agente de injerto particularmente preferido, comprende tetravinilsilano, en una cantidad comprendida dentro de unos márgenes que van de un 0,01 a un 1%, en peso, en base al peso del polipropileno, de una forma la más particular, de un 0,01 a un 0,5%, en peso, en base al peso del polipropileno.

La mezcla de polipropileno/agente de injerto, se deposita, a continuación, en una cinta de avance continuo, tal como una cinta sinfín. La mezcla, sobre la cinta, pasa bajo un generador de haz de electrones, el cual irradia la mezcla. El potencial de aceleración, o la energía del generador del haz de electrones, es de por lo menos 5 MeV, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 5 a 100 MeV, de una forma todavía más preferible, de un valor de por lo menos 10 MeV y, de una forma aún todavía más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 10 a 25 MeV. La potencia del generador del haz de electrones es, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 50 a 500 kW, de una forma más preferible, de unos valores que van de 120 a 250 kW. La dosis de radiación, a la cual se somete la mezcla de polipropileno/agente de injerto es, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 10 a 100 kGray, de una forma preferible, de alrededor de 15 kGray y (10 kGray, es equivalente a 1 Mrad). La velocidad de la cinta, se ajusta con objeto de que se logre la dosis deseada. De una forma típica, la velocidad de la cinta, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,5 a 20 metros/minuto, de una forma preferible, de 1 a 10 metros/minuto, de una forma más preferible, de 2,25 a 8,5 metros/minuto.

Como resultado del alto potencial de irradiación del haz de electrones, la velocidad de la cinta, no únicamente puede ser significativamente mayor que la correspondiente al arte perteneciente a la técnica anterior, sino que también, el espesor del lecho de la mezcla de polipropileno/agente de injerto, que se mueve avanzando de una forma continua sobre la cinta, puede ser relativamente alto. De una forma típica, el lecho del homopolímero de polipropileno y agente de injerto, tiene un espesor de hasta 20 cm, de una forma la más particular, de 5 a 10 cm. El lecho de la mezcla de homopolímero de polipropileno/agente de desmoldeo, sobre la cinta, tiene, de una forma típica, una anchura de 1 metro. La irradiación, se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno.

Después de la irradiación con el haz de electrones, el polipropileno en forma de polvo, puede reasociarse (cocerse) y, a continuación, tratarse con por lo menos un aditivo antioxidante conocido. La temperatura de reasociación por cocido, puede ser de un nivel comprendido dentro de unos márgenes que van de 50 a 150°C, de una forma más preferible, de un nivel comprendido dentro de unos márgenes que van de 80 a 120°C y, el tiempo de reasociación o cocido, puede ser de una duración comprendida entre unos márgenes que van de 1 a 60 minutos, de una forma más preferible, de 5 a 30 minutos. A continuación de ello, el polipropileno, se granula.

En concordancia con la presente invención, el polipropileno irradiado, tiene una conformidad de recuperación (recuperación elástica), tiempo de relajación y resistencia a la fusión incrementados. Estas propiedades reológicas especiales, proporcionan un comportamiento de procesado excepcional, el cual permite el que, los polímeros a base de polipropileno producidos en concordancia con la presente invención, sean particularmente apropiados como para producir películas, hojas o folios, fibras, tuberías, espumas, artículos huecos, paneles y revestimientos. El polipropileno irradiado, tiene también propiedades mecánicas mejoradas, tales como el módulo de flexión y la resistencia al impacto.

La presente invención, se describirá ahora, en mayor detalle, en referencia a los ejemplos que se facilitan a continuación, y a los dibujos que se acompañan, en los cuales:

- La figura 1, es un gráfico, el cual muestra la relación entre la resistencia a la fusión y la temperatura, para un polipropileno de alta resistencia a la fusión, producido en concordancia con una forma de presentación del procedimiento según la presente invención, y otros dos polipropilenos, no producidos en concordancia con la presente invención.

### 65 Ejemplo

En concordancia con el ejemplo, una lanilla de homopolímero de polipropileno, en forma de una materia en polvo que tiene un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) comprendido dentro de unos márgenes que van de 1.000 a 1.500 micró-

## ES 2 190 960 T5

metros, una densidad aparente de 0,5 g/cc, y que tiene un índice de tasa de fluidez del fundente (también conocido como índice de fluidez (MFI)), de 1,0 g/10 minutos, se trató mediante irradiación. En esta especificación, el índice de fluidez del fundente (MFI), se mide mediante el procedimiento correspondiente a la norma ASTM D 1239, utilizando una carga de 2,15 Kg, a una temperatura de 230°C. el polipropileno en forma de polvo, se había tratado bajo nitrógeno puro, debido al hecho de que, la presencia de oxígeno, va en detrimento al procedimiento de irradiación.

El polipropileno en forma de polvo, se mezcló, a continuación, con un agente de injerto que comprende tetravinilsilano, en un porcentaje correspondiente a un 0,5%, en peso, en base al peso de polipropileno en forma de polvo. A continuación de ello, la mezcla del polipropileno en forma de polvo, y el agente de injerto, se sometió a irradiación de haz de electrones.

De una forma particular, la mezcla de polipropileno en forma de polvo y agente de injerto, se depositó sobre una cinta sinfín, que tenía una velocidad de 8,5 metros por minuto. La mezcla de polipropileno en forma de polvo/agente de injerto, se depositó sobre la cinta, como un lecho de 1 metro de anchura, que tenía un espesor de 7 cm. La cinta, transportaba el lecho por debajo del acelerador de electrones de alta potencia y alta energía. Tales tipos de aceleradores, son comercialmente obtenibles en el mercado. El acelerador, tenía una energía de 10 MeV y una potencia de 120 kW. La mezcla de polipropileno en forma de polvo/agente de injerto, se irradió durante un período de tiempo (determinado por la velocidad de la cinta), suficiente como para proporcionar una dosis de irradiación de 15 kGray. Durante la irradiación, la materia en forma de polvo, se mantuvo bajo nitrógeno, con objeto de excluir el oxígeno.

Después de la irradiación, la materia en forma de polvo, se mezcló con aditivos antioxidantes. A continuación de ello, la materia en forma de polvo, se granuló, bajo gas nitrógeno.

Con objeto de demostrar los beneficios de la presente invención, se procedió a someter a test de ensayo un gran número de muestras, con objeto de determinar sus propiedades, procediéndose a procesar una de las muestras, en concordancia con el procedimiento correspondiente a la presente invención y no procesándose, las muestras restantes, en concordancia con el procedimiento correspondiente a la presente invención. Así, de esta forma, haciendo referencia a la tabla 1, se indican siete muestras, con sus respectivos tratamientos.

La muestra 3, corresponde al ejemplo anteriormente descrito, arriba, en el cual, la resina especificada de polipropileno, se irradió con el haz de electrones, a la dosis y la velocidad de la cinta de transporte especificada en la tabla 1, habiéndose procedido a mezclar el polipropileno, con agente de injerto de tetravinilsilano, previamente a la irradiación.

Las restantes muestras, 1, 2 y 4 a 7, no son en concordancia con la presente invención, pero se incluyen de tal forma que muestren, de una forma comparativa, los beneficios de la invención ejemplificados en mediante la muestra 3.

La muestra 1, corresponde al mismo polipropileno que el que se ha empleado para la muestra 3, pero el cual, no se había irradiado; en otras palabras, éste era el material de polipropileno original.

La muestra 2, corresponde al mismo material de polipropileno, el cual se sometió a irradiación, bajo la dosis y la velocidad de la cinta de transporte especificada en la tabla 1, no habiéndose procedido a mezclar el polipropileno con el agente de injerto, previamente a la irradiación.

La muestra 4, corresponde al mismo polipropileno que se había sometido al tratamiento de irradiación, como la muestra 2, pero a continuación, el polipropileno, se reasoció, después de la etapa de irradiación, para facilitar la recombinación con objeto de facilitar la recombinación de cualesquiera radicales restantes. La temperatura de reasociación, fue de 120°C y, el tiempo de reasociación, fue de 30 minutos.

Para cada una de las muestras 2 y 4, puede verse que, la dosis irradiación, es significativamente mayor que aquella para la muestra 3, en concordancia con la invención y que, la velocidad de la cinta de transporte, es significativamente inferior que aquella para la muestra 3 de la presente invención. Esto es debido al hecho de que, en ausencia de un agente de injerto, con objeto lograr un nivel razonable de ramificación, después de la irradiación, no únicamente la dosis debe ser muy alta, sino que, también, la velocidad de la cinta de transporte, debe ser considerablemente inferior, con objeto de incrementar el tiempo de irradiación, con objeto de asegurar el hecho de que se logre un razonable nivel de ramificación. Esto, reduce de una forma significativa la tasa de producción del polipropileno irradiado. La mayor dosis requerida para las muestras 2 y 4, incrementan los costes de producción.

En la tabla 1, las muestras 5, 6 y 7, corresponden a las tres respectivas resinas de polipropileno comercialmente obtenibles en el mercado, con un índice de fluidez del fundente (índice de fluidez) de aproximadamente 3 g/10 minutos. El Profax PF 814, se encuentra comercialmente disponible en el comercio, procedente de la compañía Montell North America, Inc. de Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, y comprende un homopolímero de polipropileno, el cual se ha irradiado mediante un haz de electrones de baja densidad, a una alta dosis de irradiación. El producto Daploy 130 D, es una resina de polipropileno comercialmente obtenible en el comercio, de procedencia de la compañía PCD Polymere GMBH, de Schwechat-Mannsworth, Austria. El producto FINAPRO PPH 4060, es una resina de polipropileno, comercialmente obtenible en el mercado, de procedencia de la compañía Fina Chemicals de

## ES 2 190 960 T5

Bélgica. Las muestras 5 y 6, son resinas de polipropileno de alta resistencia a la fusión, con alta ramificación de cadena larga y, la muestra 7, es un homopolímero lineal de polipropileno.

5 El índice de ramificación, se midió para todas las muestras y, puede verse, en la tabla 1, la significante mejora en la ramificación de cadena larga del polipropileno en concordancia con la presente invención.

A título de información, un polímero lineal, tiene un índice de ramificación de aproximadamente 1, mientras que, un polímero ramificado, presenta un índice de ramificación inferior a 1.

10 Con referencia a la tabla 2, se midió el índice de fluidez del fundente (índice de fluidez) (MFI), de cada una de las dos muestras. Puede verse que, la muestra 3, correspondiente al polipropileno producido en concordancia con el procedimiento según la presente invención, tenía el más bajo índice de fluidez del fundente de 0,86 g/10 minutos. Esto demuestra el hecho de que, la utilización del agente de injerto, promueve la recombinación de macro radicales y reduce la incidencia de la escisión de cadena, cuando se compara con las muestras 2 y 4.

15 El MFI de la muestra 1, se incrementó mediante irradiación, para formar la muestra 2, como resultado de la escisión de cadena, provocada por la radiación.

20 Cuando no se utiliza un agente de injerto, no existe mejora en absoluto, para la ramificación de cadena larga.

Para las muestras 1 a 6, se procedió a medir las propiedades mecánicas de la fuerza de extrusión, a una temperatura de 250°C, resistencia a la fusión a una temperatura de 250°C, 270°C y 290°C, y una velocidad en la rotura, a una temperatura de 250°C, 270°C y 290°C y, los resultados, se muestran en la tabla 3. La resistencia a la fusión, es la fuerza, medida en miliNewtons (mN), que se requiere para ejercer tracción en un polímero en estado fundido. En esta especificación, la resistencia a la fusión, se midió utilizando un dispositivo reológico para capilaridad y reometría de tracción en fundentes de polímeros, tales como un reómetro CEAST 1000. En esta especificación, el polímero, se funde y se extrusiona, a través de una matriz de capilaridad. La fuerza de extrusión, o la fuerza la cual se aplica al fundente, para extrusionarse a través de la matriz de capilaridad, a un caudal constante, se mide en newtons (N). El filamento, se estira mediante estirado o elongación, como resultado de unirse a un rodillo, el cual se somete a rotación con una aceleración constante de 10 revoluciones por minuto, durante 100 segundos, con una velocidad inicial rotacional de 2 revoluciones por minuto. La fuerza necesaria para estirar el filamento, se registra de una forma continua, y se expresa en miliNewtons (mN). La fuerza, se incrementa mediante un incremento en la velocidad de giro rotacional del rodillo, hasta que, la fuerza, alcanza un tope, el cual se registra como el valor final de la resistencia a la fusión. Es este valor final, el que se especifica en la tabla 3. Adicionalmente, la velocidad de giro rotativo al cual rompe el filamento, se determina también, y se expresa como una velocidad de giro rotativo instantánea, en revoluciones por minuto, y corresponde a la velocidad de rotura especificada en la tabla 3. Puede verse el hecho de que, para la muestra 3 producida en concordancia con la presente invención, ésta muestra un alto nivel de resistencia a la fusión, particularmente, en una gama de temperaturas de procesado, y más bien una reducida velocidad a la rotura. Las muestras 5 y 6, pierden su resistencia a la fusión a una temperatura de 290°C, y son estirables mediante giro, como un producto standard. A una temperatura de 290°C, la muestra 3, tiene un buen nivel de resistencia a la fusión. Como contraste de ello, las muestras 2 y 4, muestran un limitado incremento de la resistencia a la fusión.

La figura 1, muestra, para las muestras 3, 5 y 6, la relación entre la resistencia a la fusión y la temperatura. Puede verse el hecho de que, para la muestra 3, si se compara con las muestras 5 y 6, la tasa de decrecimiento de la resistencia a la fusión, de la temperatura, se reduce de una forma significativa. Además de ello, puede también verse el hecho de que, el polipropileno de la muestra 3, tiene todavía una alta resistencia a la fusión, a una temperatura de 290°C, mientras que, los polipropilenos de las muestras 5 y 6, no tienen una resistencia a la fusión significativa a esta temperatura.

Así, de esta forma, el procedimiento en concordancia con la presente invención, permite la producción de polipropilenos de alta resistencia a la fusión, los cuales tienen una buena resistencia a la fusión, a altas temperaturas, posibilitando el que éstas se procesen, por ejemplo, para producir fibras de lanilla, a altas temperatura de procesado.

Puede verse así, de esta forma, en concordancia con la presente invención, el hecho de que, la utilización del procedimiento según la presente invención, puede proporcionar un polipropileno que tenga una alta resistencia a la fusión, lo cual es una fuerte ventaja, cuando, el polímero fundido, se está procesando, por ejemplo, cuando éste se somete a soplado, para convertirlo en una película, se extrusiona para convertirlo en tuberías, se somete a estirado y retorcido, para convertirlo en fibras, o se forma una espuma.

Con referencia a la tabla 4, ésta muestra los valores del módulo de flexión y la resistencia al impacto para la muestra 3 producida en concordancia con la presente invención, y para las muestras 1, 5, 6 y 7.

Se procedió a medir el módulo de flexión, utilizando el procedimiento correspondiente a la norma ISO 178, y la resistencia al impacto, se midió utilizando el test de ensayo IZOD, a una temperatura de 23°C, según el procedimiento descrito en la norma ISO R180/1. Al efectuarse una comparación del polipropileno de la muestra 3, con la de ejemplo 1, puede verse que, la utilización de una irradiación con haz de electrones de alta energía, en combinación con el agente de injerto para la formación de ramificaciones de cadena larga en las moléculas de polipropileno, incrementan tanto el módulo de flexión como la resistencia al impacto del polipropileno, al mismo tiempo que se conserva prácticamente el mismo índice de fluidez del fundente. Las propiedades mecánicas del polipropileno, se conservan, al mismo tiempo

## ES 2 190 960 T5

que se conservan mismas propiedades de fluidez del fundente del polipropileno. Al compararse el polipropileno de la muestra 3 producido en concordancia con la presente invención, con los de las muestras 5, 6 y 7, los cuales se tratan de polipropileno que se encuentran comercialmente disponibles en el comercio, puede verse claramente el hecho de que, el módulo de flexión del polipropileno producido en concordancia con la presente invención es, o bien el mismo, o bien significativamente mayor, que el módulo de flexión de aquellos polipropilenos comercialmente conocidos, y también, al compararse con la totalidad de las tres muestras 5, 6 y 7, la muestra 3, tiene una resistencia al impacto significativamente mayor, por ejemplo, de un valor aproximadamente un 50% mayor que la del polipropileno conocido. Así, de esta forma, el procedimiento en concordancia con la presente invención, posibilita un polipropileno que tiene propiedades mecánicas mejoradas, así como también el que se obtenga una mayor resistencia a la fusión.

Se procedió a medir la conformidad de recuperación (recuperación elástica) y el tiempo de relajación, en las muestras 1 a 7 y, los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 5. En concordancia con la presente invención, la conformidad de recuperación (recuperación elástica) y los tiempos de relajación del ejemplo 3, son mayores que para aquellos de las muestras 2 y 4, en donde, no se empleó agente de injerto. Además de ello, para la muestra 3 producida en concordancia con la invención, el tiempo de relajación, era significativamente mayor que el correspondiente para todas las demás muestras.

Estos resultados, muestran claramente la ventaja de la adición de agente de injerto, antes a la etapa de irradiación.

TABLA 1

| Muestra | Tratamiento                                       | Dosificación (kGray) | Velocidad del transportador (m/minuto) | Índice de ramificación |
|---------|---------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|------------------------|
| 1       | PP no irradiado                                   | -                    | -                                      | -                      |
| 2       | PP irradiado                                      | 60                   | 2,1                                    | 0,89                   |
| 3       | PP irradiado en presencia de un agente de injerto | 15                   | 8,5                                    | 0,52                   |
| 4       | PP irradiado y Reasociado                         | 60                   | 2,1                                    | 0,83                   |
| 5       | Profax PF 814                                     | No conocido          | No conocido                            | 0,72                   |
| 6       | Daploy 130 D                                      | No conocido          | No conocido                            | 0,7                    |
| 7       | FINAPRO PPH 4960 No irradiado                     | -                    | -                                      | 1,01                   |

# ES 2 190 960 T5

TABLA 2

| Muestra | MFI /g/10' |
|---------|------------|
| 1       | 1,0        |
| 2       | 3,0        |
| 3       | 0,86       |
| 4       | 4,0        |
| 5       | 3,1        |
| 6       | 2,98       |
| 7       | 3,0        |

TABLA 3

| Muestra | Fuerza de extrusión (daN) | Resistencia a la fusión (mN) |       |       | Velocidad de rotura (rpm) |       |       |
|---------|---------------------------|------------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|         |                           | 250°C                        | 270°C | 290°C | 250°C                     | 270°C | 290°C |
| 1       | 8                         | 8                            | -     | -     | >240                      | -     | -     |
| 2       | 3                         | 17                           | -     | -     | 35                        | -     | -     |
| 3       | 8                         | 45                           | 35    | 15    | 3                         | 3     | 3     |
| 4       | 3                         | 17,5                         | -     | -     | 35                        | -     | -     |
| 5       | 3                         | 50                           | 20    | 1,5   | 9                         | 25    | 170   |
| 6       | -                         | -                            | 40    | 2     | -                         | 5     | -     |

TABLA 4

| Muestra | Módulo de flexión (MPa) | Resistencia al impacto (kJ/m <sup>2</sup> ) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------------|
| 1       | 1.615                   | 4,5                                         |
| 3       | 1.955                   | 7,3                                         |
| 5       | 1.685                   | 3,2                                         |
| 6       | 2.020                   | 5,5                                         |
| 7       | 1.360                   | 4,8                                         |

TABLA 5

| Muestra | Conformidad de recuperación ( $1 < 10^{-4}/Pa$ ) | Tiempo de relajación (segundos) |
|---------|--------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1       | 3,1                                              | 6,5                             |
| 2       | 12,0                                             | 10,6                            |
| 3       | 29,4                                             | 106,0                           |
| 4       | 11,7                                             | 10,9                            |
| 5       | 35,2                                             | 15,0                            |
| 6       | 49,8                                             | 28,3                            |
| 7       | 5,5                                              | 2,9                             |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir un polipropileno con ramificación de cadena larga mejorada y alta resistencia a la fusión que comprende la etapa de irradiar polipropileno con un haz de electrones que tiene una energía de por lo menos 5 MeV con una dosis de radiación de 5 a 100 KGray en presencia de un agente de injerto elegido del grupo constituido por compuestos de organosilano de la fórmula  $A_{4-n}SiR_n$  en donde A son grupos de acrilato o metacrilato o vinilo idénticos o diferentes, en donde R son grupos de alcoxi o acetoxi idénticos o diferentes y en donde n es 1 o 2; derivados de difurnano; derivados de ácidos grasos y tetravinil silano.
- 10 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la energía de haz de electrones que ha de utilizarse es de por lo menos 10 MeV.
- 15 3. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el agente de injerto comprende de 0,01 a 5% en peso del peso del polipropileno.
- 20 4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente de injerto comprende tetravinil silano.
5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 4, en donde el tetravinil silano se encuentra en una cantidad de 0,01 a 1% en peso basado en el peso del polipropileno.
- 25 6. Polipropileno que tiene ramificación de cadena larga incrementada y resistencia a la fusión incrementada, **caracterizado** porque se produce irradiando propileno con un haz de electrones que tiene una energía de por lo menos 5 MeV, con una dosis de radiación que se encuentra comprendida entre 5 y 100 kGray en presencia de un agente de injerto que comprende tetravinil silano.
- 30 7. Un polipropileno de conformidad con la reivindicación 6, en donde la energía de haz de electrones que ha de utilizarse es de por lo menos 10 MeV.
8. Un polipropileno, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde el agente de injerto comprende de 0,01 a 5% en peso del peso del polipropileno.
- 35 9. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el tetravinil silano se encuentra en una cantidad de 0,01 a 1% en peso basado en el peso del polipropileno.

40

45

50

55

60

65

FIGURA 1

