



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 273 279**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04744134 .0**

(86) Fecha de presentación : **26.07.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1654320**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

(54) Título: **Composiciones poliméricas de buteno-1 irradiadas.**

(30) Prioridad: **12.08.2003 US 494471 P**

(73) Titular/es: **Basell Poliolefine Italia S.R.L.**
Via Pergolesi 25
20124 Milano, IT

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(72) Inventor/es: **Krotkine, Gerard;**
Dang, Vu, A.;
Dalpiaz, Michael y
Bugada, Daniele, C.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 273 279 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

Composiciones poliméricas de buteno-1 irradiadas.

5 Esta invención se refiere a un material polimérico de buteno-1 irradiado con una alta resistencia y plasticidad de la masa fundida, y composiciones del mismo con propiedades de cristalización mejoradas.

Es sabido que los polímeros de buteno-1 proporcionan buenas propiedades en términos de resistencia a la presión, resistencia al impacto y resistencia a la deformación. Sin embargo, la fabricación de tales materiales es un proceso lento debido a la dificultad de obtener el material en forma de grana. Esta dificultad se cree que es un resultado de la baja proporción de cristalización del polibuteno-1 y la baja dureza de los cristales de la forma II (metastable) del polibuteno-1. El polibuteno-1 presenta polimorfismo, que incluye las formas I de cristal (hexagonal maclado), II (tetragonal) y otras formas menos corrientes. La forma metastable II se produce por la cristalización de la masa fundida y a continuación, la transformación en la forma I. El proceso de cristalización a partir de la masa fundida inerte (no deformada) en la forma II es un proceso muy lento, que aumenta al aumentar el peso molecular. Se han identificado un número de agentes nucleantes heterogéneos para la cristalización de la masa fundida del polibuteno-1 en la técnica anterior, como p. ej., el grafito, amidas orgánicas, ácidos orgánicos carboxílicos, y ácidos sulfónicos aromáticos y sus sales. Estos agentes nucleantes afectan la cinética de la cristalización y la morfología resultante, como p. ej., la dureza, resistencia a la tracción y distorsión térmica. Sin embargo, la proporción de cristalización de la masa fundida no es todavía satisfactoria para la explotación industrial y continúa siendo una necesidad el poder disponer de agentes nucleantes capaces de aumentar las proporciones de cristalización del polibuteno-1 y sus copolímeros.

Es conocido también que mediante la irradiación de los homopolímeros del propileno, los copolímeros al azar del propileno con etileno o una alfa-olefina de 4 a 10 átomos de carbono, o terpolímeros al azar de propileno con etileno y/o una alfa-olefina de 4 a 8 átomos de carbono de acuerdo con los procedimientos de las patentes US 4.916.198 y 5.047.446, se puede obtener un material polimérico de propileno con una alta resistencia de la masa fundida o una alta viscosidad de alargamiento por endurecimiento por deformación, a saber, una mayor resistencia al estiramiento cuando el material polimérico de propileno fundido es estirado, en ausencia de reticulación y/o gelación. Mezclas de materiales poliméricos de propileno irradiado con un material polimérico de propileno no irradiado, se describen en la patente US 4.916.198 y mezclas de materiales poliméricos de propileno no irradiado y otros polímeros, tales como polietileno, se describen en la patente US 5.047.446. El material polimérico de etileno de alta resistencia de la masa fundida, ha sido descrito en la patente US 5.508.319. La alta resistencia de la masa fundida o la alta viscosidad de alargamiento por endurecimiento por deformación de los polímeros de propileno irradiado ha hecho posible extender la aplicación de los polímeros de propileno más allá de lo que se podría lograr con polímeros convencionales de propileno debido a la baja resistencia de la masa fundida de los polímeros convencionales de propileno. Sin embargo, la extensión de la aplicación de estos materiales poliméricos de propileno de alta resistencia de la masa fundida, se ha visto limitada por su falta de plasticidad. Para solucionar esta falta de plasticidad, se han efectuado diferentes tentativas. Por ejemplo, se ha irradiado un material a base de un polímero plástico para aumentar la resistencia de la masa fundida o se ha mezclado un material polimérico de propileno de alta resistencia de la masa fundida, con un material polimérico plástico. La patente US 6.306.970 describe una composición irradiada que contiene un material polimérico de propileno y un polímero de propileno de baja cristalinidad, con una mejor resistencia de la masa fundida y mejor plasticidad. Sin embargo, el empleo de dichos polímeros de propileno no se extiende a las aplicaciones tales como las espumas, las cuales son más idóneas para los polímeros de 1-buteno.

45 Los polímeros de buteno-1 son ya conocidos por tener buenas propiedades de plasticidad. La solicitud de patente internacional PCT/EPO3/03593 describe copolímeros de buteno-1 no irradiados que tienen una mejor resistencia de la masa fundida. Sin embargo, estos valores son todavía insatisfactorios para muchas aplicaciones, y por lo tanto continúa existiendo la necesidad de un material polimérico de buteno-1 que tenga una resistencia potenciada de la masa fundida, al mismo tiempo que mantenga o mejore los valores de la plasticidad.

50 Los solicitantes han descubierto inesperadamente un material polimérico de buteno-1 irradiado, que tiene una alta resistencia de la masa fundida y plasticidad, de forma que es capaz también de proporcionar una excelente nucleación para materiales poliméricos de buteno-1 no irradiados aumentando con ello su proporción de cristalización.

55 En una versión, la presente invención se refiere a una composición que comprende:

- A. 0,05% a 15% en peso de un material polimérico de buteno-1 irradiado, con una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo Young inferior a 1000 MPa; y
- B. 85% en peso a 99,5% en peso de un material polimérico de buteno-1 no irradiado;

en donde la suma de los componentes A y B es igual al 100% en peso.

60 Otra versión de la presente invención comprende un material polimérico de buteno-1 irradiado obtenido por irradiación de un material polimérico de buteno-1 escogido de:

- (a) un homopolímero de buteno-1;

ES 2 273 279 T3

(b) un copolímero o terpolímero de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido en comonómero desde 1 mol% a 15 moles%;

y;

(c) mezclas de los mismos;

con una radiación de alta energía ionizante con una dosificación total de radiación de 5 a 45 Mrad, en un ambiente en el que la concentración de oxígeno activo es inferior al 15% en volumen; en donde el polímero de buteno-1 irradiado tiene una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo de Young inferior a 1000 MPa.

Todavía otra versión de la presente invención comprende una composición que comprende:

C. 5% en peso a 95% en peso de un material polimérico de buteno-1 irradiado escogido de:

(1) un homopolímero de buteno-1;

(2) un copolímero o terpolímero de buteno-1 con etileno, propileno o alfa olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% hasta 15 moles%; y

(3) mezclas de los mismos; y

D. 5% en peso a 95% en peso de un material polimérico de propileno no irradiado, y mezclas de los mismos;

en donde la suma de los componentes de C y D es igual al 100% en peso.

Otra versión de la presente invención comprende un procedimiento para la nucleación de un material polimérico de buteno-1 no irradiado, que comprende:

(1) irradiación de un polímero de buteno-1 escogido de:

(a) un homopolímero de buteno-1;

(b) un copolímero o terpolímero de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido en comonómero desde 1 mol% a 15 moles%; y

(c) mezclas de los mismos;

con una radiación de alta energía ionizante a una dosificación total de radiación de 5 a 45 Mrad, en un ambiente en el cual la concentración de oxígeno activo es inferior al 15% en volumen; en donde el polímero buteno-1 irradiado tiene una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo de Young inferior a 1000 MPa;

(2) tratamiento del polímero de buteno-1 irradiado obtenido en el paso (1) para desactivar substancialmente todos los radicales libres presentes en el polímero de buteno-1 irradiado, con lo que se produce un polímero de buteno-1 con una alta resistencia de la masa fundida;

(3) mezclado del polímero de buteno-1 con una alta resistencia de la masa fundida, obtenido en el paso (2), con un material polimérico de buteno-1 no irradiado, con lo cual se obtiene una composición de polímeros mezclados; y

(4) mezclado de la composición de polímeros mezclados

por todo lo cual, la proporción de cristalización del material polimérico de buteno-1 no irradiado, aumenta.

El material de partida para la fabricación de polímeros de buteno-1 irradiados y material polimérico de buteno-1 no irradiado son material polimérico de buteno-1 escogido de:

(a) un homopolímero de buteno-1;

(b) un copolímero o terpolímero de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% a 15 moles%; en donde el etileno, si está presente, tiene de preferencia una concentración de 1 a 10 moles%, con más preferencia de 2 moles% a 5 moles%, y el propileno ó α -olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, si están presentes, tienen de preferencia concentraciones de 2 moles% a 10 moles%; y

(c) mezclas de los mismos.

ES 2 273 279 T3

Los materiales de polímero buteno-1 de utilidad, tienen una velocidad de flujo de la masa fundida (MFR) de 0,5 a 150, de preferencia de 0,7 a 100, y con mayor preferencia de 0,9 a 75 g/10 minutos.

Estos materiales poliméricos de buteno-1, sus métodos de preparación y sus propiedades, son ya conocidos en 5 la técnica. Pueden obtenerse polímeros de buteno-1 adecuados, empleando catalizadores Ziegler-Natta con buteno-1, como se describe en la patente WO 99/45043, o polimerizando el buteno-1 con metaceno, como se describe en la solicitud PCT/EP02/05087.

De preferencia, el polímero de buteno-1 es un homopolímero o un copolímero conteniendo hasta 15 moles% de 10 propileno copolimerizado ó 10 moles% de etileno copolimerizado, pero con mayor preferencia es un homopolímero de buteno-1.

De preferencia, el homopolímero de buteno-1 tiene una cristalinidad de por lo menos el 30% en peso cuando 15 se mide por difracción de rayos X de ángulo ancho después de 7 días, con más preferencia desde el 45% hasta aproximadamente el 70% en peso, incluso con mayor preferencia desde el 55% hasta el 60% en peso.

Los materiales poliméricos de buteno-1 en las composiciones de la invención tienen típicamente un peso molecular de por lo menos 50.000, de preferencia por lo menos 100.000 daltons, con más preferencia desde 120.000 daltons hasta 20 1.500.000 daltons.

En un método para la preparación de material polimérico de buteno-1 irradiado, de la invención, se irradia un material polimérico de buteno-1 no irradiado, en un ambiente en el cual la concentración de oxígeno activo está establecida y mantenida a menos del 15% en volumen con una radiación ionizante de alta energía. La radiación ionizante debe tener la suficiente energía para penetrar la masa del material polimérico para irradiar la extensión deseada. La radiación ionizante puede ser de cualquier clase, pero de preferencia incluye los electrones y los rayos gamma. Más preferidos son los haces de electrones a partir de un generador de electrones con un potencial de aceleración de 500-4000 kilovoltios. Se obtienen resultados satisfactorios con una dosificación total de radiación ionizante de 5 a 45 megarads ("Mrad"), de preferencia de 10 Mrad a 36 Mrad. Cuando se emplean dosificaciones por encima de los 36 Mrads, los polímeros de buteno-1 tienen una homogeneidad ligeramente reducida. La radiación total 25 puede administrarse en dosis múltiples de 1 Mrad a 12 Mrads cada una, de preferencia 6 Mrads a 12 Mrads cada una.

El material polimérico de buteno se irradia de preferencia en un ambiente en el cual la concentración de oxígeno activo es inferior al 5% en volumen, y con más preferencia inferior al 1% en volumen. La concentración más preferida de oxígeno activo es inferior a 0,004% en volumen. Después de la irradiación, el material polimérico de buteno-1 irradiado se mantiene en dicho ambiente, de preferencia durante un período de hasta 10 horas, con más preferencia 35 1-8 horas. El material polimérico de buteno-1 irradiado se trata a continuación en un paso de desactivación o interrupción de radicales libres, en donde el material polimérico de buteno-1 irradiado se calienta en una atmósfera inerte, de preferencia en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de preferencia por lo menos 80°C, pero inferior al 40 punto de ablandamiento del polímero, con mayor preferencia de 90°C a 110°C, y se mantiene a esta temperatura de preferencia más de una hora, con más preferencia de 2 a 15 horas. Alternativamente, el paso de desactivación puede efectuarse mediante la adición de un aditivo que funciona como una trampa de radicales libres, tal como por ejemplo, el metil mercaptano. La desactivación de los radicales libres en el paso de desactivación evita la degradación del material polimérico y potencia la estabilidad de las propiedades físicas del material irradiado. De preferencia, el paso de 45 desactivación se efectúa calentando en una atmósfera inerte.

La expresión "oxígeno activo" significa oxígeno en una forma que reacciona con el material polimérico de buteno-1 irradiado, y más particularmente con los radicales libres del material. El requisito del contenido de oxígeno activo del proceso de irradiación para el material polimérico de buteno-1 puede lograrse mediante el empleo de vacío o mediante 50 la substitución de parte de todo el aire del ambiente con un gas inerte tal como por ejemplo, nitrógeno.

Como se emplea en esta especificación, el término "rad" significa la cantidad de radiación de ionización que resulta de la absorción del equivalente de 100 ergios de energía por gramo de material polimérico mediante un dosímetro colocado en la superficie del material olefínico que se irradia, bien sea en forma de un lecho o capa de partículas, o un 55 film u hoja.

Los polímeros de buteno-1 irradiados de la invención tienen una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN debido a la significativa viscosidad de alargamiento por endurecido por deformación que tiene el material. De preferencia, la resistencia de la masa fundida es de 1,5 cN, con más preferencia, 10 cN a 30 cN.

Los polímeros de buteno-1 irradiados de las composiciones de la invención tienen un valor del módulo de Young inferior a 1000 MPa, de preferencia de 100 MPa a 900 MPa, con más preferencia, 200 MPa a 800 MPa. Cuando el material polimérico de buteno-1 irradiado es un homopolímero de buteno-1, el módulo de Young está de preferencia, entre 150 MPa y 300 MPa. Los expertos en la técnica reconocerán que una reducción del módulo de Young refleja un 60 aumento de la plasticidad del material polimérico.

El polímero de buteno-1 irradiado contiene normalmente menos del 15% en peso de gel, determinado por el ensayo en caliente de filtración sobre gel, en donde el polímero se disuelve en una solución al 1% en peso de xileno a 135°C y

ES 2 273 279 T3

a continuación se filtra a través de un tamiz de acero inoxidable de 325 mallas. De preferencia, el material polimérico de buteno-1 irradiado es inferior al 5% en peso de gel, y con más preferencia, menos del 3% en peso de gel.

Los solicitantes han descubierto inesperadamente que el material polimérico de buteno-1 irradiado de la presente invención puede emplearse ventajosamente como un agente de nucleación para aumentar la velocidad de cristalización de la masa fundida de material polimérico de buteno-1 no irradiado. De acuerdo con una versión, la presente invención se refiere a una composición que contiene:

- 10 A. 0,05% en peso al 15% en peso de un material polimérico de buteno-1 irradiado, con una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo de Young inferior a 1000 MPa; y
- B. 85% en peso a 99,95% en peso de un material polimérico de buteno-1 no irradiado,

en donde la suma de los componentes A y B es igual a 100% en peso.

15 Más específicamente, en mezclas con material polimérico de buteno-1 no irradiado, el material polimérico de buteno-1 irradiado está presente en una cantidad desde 0,05% en peso hasta 15% en peso, de preferencia, en una cantidad desde 0,1% en peso al 5,0% en peso, siendo el resto de la composición el material polimérico de buteno-1 no irradiado.

20 El material polimérico de buteno-1 irradiado puede también formar parte de una composición polimérica que contiene material polimérico de propileno no irradiado. Todavía otra versión de la presente invención comprende una composición que contiene:

- 25 C. 5% en peso a 95% en peso de un material polimérico de buteno-1 irradiado escogido de
- (1) un homopolímero de buteno-1;
 - (2) un copolímero o terpolímero de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% a 15 moles%, y
 - (3) mezclas de los mismos; y

30 D. 5% en peso a 95% en peso de un material polimérico de propileno no irradiado, y mezclas de los mismos; en donde la suma de los componentes de C y D es igual al 100% en peso.

El material polimérico de propileno no irradiado puede escogerse de:

- 40 (A) un homopolímero de propileno que tiene un índice isotáctico mayor del 80%, de preferencia 90% a 99,5%;
- (B) un copolímero de propileno al azar y una olefina escogidos de etileno y α -olefinas de 4 a 10 átomos de carbono, que contienen de 1 a 30% en peso de dicha olefina, de preferencia del 5 al 20% en peso, y teniendo un índice isotáctico mayor del 60%, de preferencia mayor del 70%;
- 45 (C) un terpolímero de propileno al azar y dos olefinas escogidas de etileno y α -olefinas de 4 a 8 átomos de carbono, conteniendo del 1 al 30% en peso de dichas olefinas, de preferencia del 5 al 20% en peso, y teniendo un índice isotáctico mayor del 60%, de preferencia mayor del 70%;
- (D) una composición polimérica de olefinas, que contiene:

- 55 (i) 10 partes a 60 partes en peso, de preferencia, de 15 partes a 55 partes, de un homopolímero de propileno que tiene un índice isotáctico de por lo menos el 80%, de preferencia del 90 al 99,5%, o un copolímero cristalino escogido de (a) propileno y etileno, (b) propileno, etileno y una α -olefina de 4 a 8 átomos de carbono, y (c) propileno y una α -olefina de 4 a 8 átomos de carbono, teniendo el copolímero un contenido en propileno de más del 85% en peso, de preferencia del 90% al 99%, y un índice isotáctico mayor del 60%;
- 60 (ii) 3 partes a 25 partes en peso, de preferencia 5 partes a 20 partes, de un copolímero de etileno y propileno o una α -olefina de 4 a 8 átomos de carbono que es insoluble en xileno a temperatura ambiente; y
- (iii) 10 partes a 80 partes en peso, de preferencia 15 partes a 65 partes, de un copolímero elastomérico escogido de (a) etileno y propileno, (b) etileno, propileno y una α -olefina de 4 a 8 átomos de carbono, y (c) etileno y una α -olefina de 4 a 8 átomos de carbono, el copolímero conteniendo opcionalmente 0,5% a 10% en peso de un dieno, y conteniendo menos del 70% en peso, de preferencia el 10% al 60%, con la mayor preferencia del 12% al 55% de etileno y siendo soluble en xileno a temperatura ambiente y teniendo una viscosidad intrínseca de 1,5 a 10,0 dl/g;

ES 2 273 279 T3

siendo el total de (ii) y (iii), basado sobre el total de la composición polimérica de olefinas, del 50% al 90%, y el ratio en peso de (ii)/(iii) siendo menor de 0,4, de preferencia 0,1 a 0,3, en donde la composición se prepara por polimerización en por lo menos dos etapas; y

5 (E) mezclas de los mismos.

El material polimérico de propileno no irradiado puede estar presente en cantidades desde el 5% en peso hasta el 95% en peso, de preferencia el 20% en peso al 90% en peso, con más preferencia, del 30% en peso al 80% en peso.

10 Para nuclear el material polimérico de buteno-1 no irradiado, se mezcla primeramente con el material polimérico de buteno-1 irradiado descrito más arriba, y opcionalmente, el material polimérico de propileno no irradiado descrito más arriba, en operaciones convencionales ya conocidas en la técnica; las cuales incluyen por ejemplo, el estar volteándose en un tambor, o con mezcladores a baja o alta velocidad. La composición resultante se mezcla después en estado fundido de cualquier manera convencional ya conocida en la técnica, en el modo por partidas o en el modo continuo, 15 por ejemplo empleando un mezclador Banbury, una máquina amasadora, o una extrusionadora de un solo helicoidal o de dos helicoides gemelos. El material puede a continuación convertirse en granza.

20 A no ser que se especifique otra cosa, las propiedades de los materiales y composiciones poliméricas de olefinas, que se mencionan en los siguientes ejemplos han sido determinadas de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación:

25 La velocidad del flujo de la masa fundida (“MFR”) se determinó mediante la norma ASTM D1238 a 230°C a 2,16 kg, y se expresa en unidades de dg/minuto. El módulo de Young se midió mediante la norma ASTM D1708-96. Los solubles en xileno a temperatura ambiente (“XSRT”) se determinaron disolviendo 2,5 g de polímero en 250 ml de xileno a temperatura ambiente en un recipiente equipado con un agitador, y calentando a 135°C con agitación durante 20 minutos. La solución se enfrió a 25°C sin dejar de agitar, y a continuación se dejó en reposo sin agitación durante 30 minutos de forma que los sólidos pudieran sedimentarse. Los sólidos se filtraron con papel de filtro, la solución restante se evaporó por tratamiento con corriente de nitrógeno y el residuo sólido se secó al vacío a 80°C hasta alcanzar un peso constante.

30 La resistencia de la masa fundida y la velocidad de rotura se midieron en un aparato Goettfert Rheotens a 200°C. El aparato Rheotens consiste en dos ruedas cuenta vueltas montadas sobre un sensible astil de balanza. Un hilo de masa fundida se extrusión por la tobera capilar y se tiró de él entre las ruedas giratorias hasta la rotura del hilo. La velocidad de tracción fue constante inicialmente para establecer una línea base de la fuerza. A continuación se aplicó una aceleración constante. La fuerza máxima que se midió durante el ensayo se tomó como la resistencia de la masa fundida. La extensibilidad de la masa fundida se representó mediante la velocidad a la rotura.

35 El promedio de peso y el número promedio de pesos moleculares fueron medidos mediante cromatografía de permeación sobre gel (GPC) empleando un aparato GPC Waters-200 comercialmente adquirible en Polymer Laboratories.

40 A no ser que se especifique otra cosa, todas las referencias a partes, porcentajes y ratios de esta especificación están expresadas en porcentajes en peso.

45 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un material polimérico de buteno-1 irradiado.

50 Polibuteno BR200, polímero (homopolímero de buteno-1 por Basell USA Inc., con un flujo de masa fundida de 0,9 g/10 min. a 230°C y 2,16 kg, y peso del peso molecular medio de 270.000 daltons), se introdujo en un tubo de reacción de vidrio y se purgó con nitrógeno durante 1 hora para asegurar que el polímero se encontraba en un ambiente exento de oxígeno antes del tratamiento por radiación. Después del purgado, el tubo de reacción se sumergió en hielo para evitar la fusión del polímero durante la irradiación y a continuación se irradió con un haz de electrones a 9 Mrads. El polímero irradiado se mantuvo en un ambiente exento de oxígeno a temperatura ambiente durante 8 horas y finalmente 55 se calentó a 100°C durante 12 horas antes de ser expuesto al aire.

Ejemplo 2

60 Este ejemplo ilustra la preparación de un material polimérico de buteno-1 irradiado.

65 Un tubo de reacción de vidrio conteniendo el homo-polímero buteno-1 del ejemplo 1, se purgó con nitrógeno durante 1 hora para asegurar que el polímero estaba en un ambiente exento de oxígeno antes del tratamiento por radiación. Después del purgado, el tubo de reacción se sumergió en hielo para evitar la fusión del polímero durante la irradiación, y a continuación se irradió 2 veces con un haz de electrones a 9 Mrads en cada paso, proporcionando una dosificación total de radiación de ionización de 18 Mrads. El polímero irradiado se mantuvo en un ambiente exento de oxígeno durante 8 horas y finalmente se calentó a 100°C durante 12 horas antes de ser expuesto al aire.

ES 2 273 279 T3

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un material polimérico de buteno-1 irradiado.

- 5 Se preparó un material polimérico de buteno-1 irradiado, de acuerdo con el ejemplo 2 excepto que el tubo de reacción que contenía el homopolímero de buteno-1 se irradió 3 veces a 9 Mrads en cada paso, proporcionando una dosificación total de radiación ionizante de 27 Mrads.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un material polimérico de buteno-1 irradiado.

- 15 Se preparó un material polimérico de buteno-1 irradiado, de acuerdo con el ejemplo 2 excepto que el tubo de reacción que contenía el material polimérico de buteno se irradió 4 veces a 9 Mrads en cada paso, proporcionando una dosificación total de radiación ionizante de 36 Mrads.

Los resultados del ensayo para el polibuteno BR200 no irradiado y el material polimérico de buteno-1 irradiado obtenido en los ejemplos 1 a 4 están resumidos en la tabla I.

20

Tabla 1					
Ejemplos	Polibuteno BR 200	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Resistencia de la masa fundida cN	0,9	1,3	1,3	21	24
Velocidad a la rotura, mm/seg	90	35	36	37	35
MFR, dg/min	0,94	34	55	14	4,5
XSRT, %	96,8	98,4	97,4	89,1	75,9
Mw	678.000	271.000	341.000	427.000	
Mn	71.000	47.000	37.000	32.000	
Mw/Mn	9,5	5,8	8,7	13,3	
Módulo de Young	284	272	242	216	181

50

Como resulta evidente a partir de los datos de la tabla I, el material polimérico de buteno-1 irradiado demuestra un aumento de la resistencia y ductilidad de la masa fundida sobre el material polimérico de buteno-1 no irradiado.

55

Ejemplos 5-17

- 60 Se preparó una serie de muestras mediante el mezclado de homopolímero buteno-1 no irradiado polibuteno BR200, empleado en el ejemplo 1, con las muestras irradiadas obtenidas en los ejemplos 1 a 4. Los materiales poliméricos de buteno-1 irradiados y no irradiados, se mezclaron a temperatura ambiente y se extrusionaron a 204°C en una extrusiónadora Berstorff de 42 mm, comercialmente adquirible en Berstorff GmbH. Se efectuó la Calorimetria de Scanning Diferencial ("DSC") en un calorímetro de scanning diferencial TA-2920, comercialmente adquirible de TA Instruments. El método DSC incluía una espera de diez días después del primer ciclo de calor y frío. Las composiciones y la temperatura del pico de enfriamiento de los ciclos de enfriamiento del DSC están resumidas en la tabla II.
- 65

Tabla II						
Ejemplo	Polibuteno BR200, % en peso	Polímero del Ej. 1 % en peso	Polímero del Ej. 2 % en peso	Polímero del Ej. 3 % en peso	Polímero del Ej. 4 % en peso	Pico de la temperatura de enfriam. en °C
Ejemplo 5	100, 0					76, 26
Ejemplo 6	99, 9				0, 1	83, 38
Ejemplo 7	99, 5				0, 5	84, 36
Ejemplo 8	99, 0				1, 0	84, 70
Ejemplo 9	97, 0				3, 0	85, 22
Ejemplo 10	95, 0				5, 0	85, 34
Ejemplo 11	90, 0				10, 0	86, 28
Ejemplo 12	99, 5	0, 5				86, 99
Ejemplo 13	90, 0	10, 0				89, 11
Ejemplo 14	99, 5		0, 5			87, 53
Ejemplo 15	90, 0		10, 0			88, 63
Ejemplo 16	99, 5			0, 5		86, 32
Ejemplo 17	90, 0			10, 0		87, 60

Como resulta evidente a partir de los datos de la tabla II, la adición de polímeros de buteno-1 irradiados de la invención, aumentan la velocidad de cristalización de las composiciones poliméricas de buteno-1 no irradiadas, como se evidencia por el aumento en la temperatura de enfriamiento del pico de DSC.

Otras características, ventajas y versiones de la invención descritas en la presente serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica después de la lectura de las descripciones precedentes. En consecuencia, a la vez que se han descrito versiones específicas de la invención con considerable detalle, pueden efectuarse variaciones y modificaciones de estas versiones sin apartarse del espíritu y el ámbito de la invención como se ha descrito y reivindicado.

ES 2 273 279 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

5 A. 0,05% en peso a 15% en peso, de un material polimérico de buteno-1 irradiado, con una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo Young inferior a 1000 MPa; y

B. 85% en peso a 99,95% en peso, de un material polimérico de buteno-1 no irradiado;

10 en donde la suma de los componentes de A y B es igual al 100% en peso.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el material polimérico de buteno-1 irradiado está presente en una cantidad del 0,1% en peso al 10% en peso.

15 3. La composición de la reivindicación 1, en donde el material polimérico de buteno-1 irradiado se escoge de:

(a) un homopolímero de buteno-1;

20 (b) copolímeros o terpolímeros de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% a 15 moles%; y;

(c) mezclas de los mismos.

25 4. La composición de la reivindicación 3, en donde el material polimérico de buteno-1 irradiado es un homopolímero de buteno-1.

5. Un material polimérico de buteno-1 irradiado obtenido por irradiación de un material polimérico de buteno-1, escogido de:

30 (a) un homopolímero de buteno-1;

(b) copolímeros o terpolímeros de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% a 15 moles%;

35 y

(c) mezclas de los mismos;

40 con una radiación de alta energía ionizante a una dosificación total de radiación de 5 a 45 Mrad, en un ambiente en el que la concentración de oxígeno activo es inferior al 15% en volumen; mediante lo cual se forma un material polimérico de buteno-1 irradiado; en donde el polímero de buteno-1 irradiado tiene una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo de Young inferior a 1000 MPa.

45 6. El material polimérico de buteno-1 irradiado de la reivindicación 5, en donde la dosificación de radiación total es de 10 Mrad a 36 Mrad.

7. El material polimérico de buteno-1 irradiado de la reivindicación 5, en donde el polímero es un homopolímero de buteno-1.

50 8. Una composición que comprende:

C. 5% en peso a 95% en peso de un material polimérico de buteno-1 irradiado escogido de:

55 (1) un homopolímero de buteno-1;

(2) copolímeros o terpolímeros de buteno-1 con etileno, propileno o alfa olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% hasta 15 moles%; y

60 (3) mezclas de los mismos;

con una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo de Young inferior a 1000 MPa; y

D. 5% en peso a 95% en peso de un material polimérico de propileno no irradiado;

65 en donde la suma de los componentes de C y D es igual al 100% en peso.

ES 2 273 279 T3

9. La composición de la reivindicación 8, en donde el material polimérico de buteno-1 irradiado está presente en una cantidad del 20% en peso al 90% en peso.

5 10. La composición de la reivindicación 8, en donde el material polimérico de buteno-1 irradiado es un homopolímero de buteno-1.

11. Un procedimiento para la nucleación de un material polimérico de buteno-1 no irradiado, el cual comprende:

10 (1) irradiación de un polímero de buteno-1 escogido de:

15 (a) un homopolímero de buteno-1;

(b) copolímeros o terpolímeros de buteno-1 con etileno, propileno o alfa-olefinas de 5 a 10 átomos de carbono, oscilando el contenido de comonómero desde 1 mol% a 15 moles%; y

15 (c) mezclas de los mismos;

20 con una radiación de alta energía ionizante a una dosificación total de radiación de 5 a 45 Mrad, en un ambiente en el cual la concentración de oxígeno activo es inferior al 15% en volumen; en donde el polímero buteno-1 irradiado tiene una resistencia de la masa fundida mayor de 1 cN y un módulo de Young inferior a 1000 MPa;

25 (2) tratamiento del polímero de buteno-1 irradiado obtenido en el paso (1) para desactivar substancialmente todos los radicales libres presentes en el polímero de buteno-1 irradiado, con lo que se produce un polímero de buteno-1 con una alta resistencia de la masa fundida;

25 (3) mezclado del polímero de buteno-1 con una alta resistencia de la masa fundida, obtenido en el paso (2), con un material polimérico de buteno-1 no irradiado, con lo cual se obtiene una composición polimérica mezclada; y

30 (4) mezclado de la composición polimérica mezclada;

en donde la proporción de cristalización del material polimérico de buteno-1 no irradiado, aumenta.

35 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la dosificación de radiación total es de 10 Mrad a 36 Mrad.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el material polimérico de buteno-1 es un homopolímero de buteno-1.

40

45

50

55

60

65