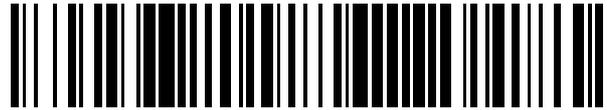


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 357**

51 Int. Cl.:

C08F 255/02 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08F 255/04 (2006.01)
C08F 255/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011 E 11771239 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2681251**

54 Título: **Poliiolefinas modificadas reticulables después de su transformación y procedimiento de fabricación de dichas poliolefinas**

30 Prioridad:

04.03.2011 FR 1151798

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

05.12.2014

73 Titular/es:

**SETUP PERFORMANCE (100.0%)
10 Route du Chaffard
38290 Frontonas, FR**

72 Inventor/es:

**GIMENEZ, JÉRÔME y
LAGNEAUX, DIDIER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 524 357 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

Poliolefinas modificadas reticulables después de su transformación y procedimiento de fabricación de dichas poliolefinas

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la preparación de poliolefinas modificadas por injerto de grupos hidrolizables y reticulables en atmósfera húmeda después de su transformación. Del mismo modo tiene como objetivo el procedimiento que permite obtener las poliolefinas mencionadas.

10

Estado anterior de la técnica

La reticulación de polímeros permite cambiar su estructura creando enlaces covalentes entre las macromoléculas que constituyen los polímeros mencionados en particular mediante la inclusión de un monómero de reticulación. Este método también permite modificar las propiedades de dichos polímeros, y también puede contribuir a la mejora de su resistencia termomecánica. Esta se puede realizar por irradiación, pero generalmente se realiza por vía térmica o por vía húmeda.

15

Los poliolefinas poseen una polaridad baja, lo que puede ser beneficioso para determinadas aplicaciones. Sin embargo, en algunos casos, la naturaleza no polar de las poliolefinas puede ser una desventaja y limitar su uso. De hecho, debido a su inercia química, la funcionalización y la reticulación de las poliolefinas es difícil. Sin embargo, es posible modificar las poliolefinas mediante el injerto de compuestos específicos en las cadenas de polímero con el fin de mejorar sus propiedades.

20

El documento de patente BE 652 324 y el documento de patente de Estados Unidos N° 3.414.551 describen un procedimiento de injerto de anhídrido maleico sobre polipropileno, mientras que el documento de patente de Estados Unidos N° US 3.873.643 describe el injerto de ácido carboxílico y anhídrido de olefinas cíclicas insaturadas en polietileno, en estado fundido y en presencia de peróxido. Estas moléculas aumentan la polaridad de las cadenas de polímero, pero no permiten su reticulación.

25

La reticulación de las poliolefinas se puede realizar por incorporación, seguido por injerto de un monómero de reticulación sobre el polímero. Se trata de la reticulación de silano cuando el monómero de reticulación es un vinilsilano. Por lo tanto, la reticulación va precedida de dos etapas de incorporación de silano y de su injerto.

30

El documento de patente de Estados Unidos N° 3.646.155 describe la reticulación de poliolefinas, en particular el polietileno, por injerto sobre la poliolefina de un silano hidrolizable insaturado a 140 °C en presencia de un cebador capaz de generar radicales libres sobre la poliolefina. La reticulación del silano se realiza después de la exposición del producto de reacción a la humedad, por reacción de condensación de los grupos funcionales de silanol. Este procedimiento se ha usado ampliamente en el mercado para reticular el polietileno. Por ejemplo, el documento de patente EP 809672 B1, el documento de patente EP 194213, el documento de patente EP 0276790, el documento de patente WO2007/014687, el documento de patente GB 2134530 y el documento de patente de Estados Unidos N° 7.041.744 describen tales procedimientos de injerto y de reticulación. Generalmente, el silano hidrolizable insaturado es el viniltrimetoxisilano.

35

El documento de patente de Estados Unidos N° 6.864.324 divulga el uso de compuestos de silano de fórmula general $R-X_n-C(R)=C(R)-C(R)=X_n-Si(R^1)_m(OR^2)_{(3-m)}$ en el que los grupos R representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo constituido por 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo arilo o arilalquilo, y preferentemente un grupo metilo o fenilo. El grupo R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado constituido por 1 a 4 átomos de carbono. R^2 representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico constituido por 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo. El grupo X representa un grupo $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-O(O)C(CH_2)_3-$ o $-C(O)O-(CH_2)_3-$. El número entero n es igual a 0 o 1, mientras que m está comprendido entre 0 y 3.

45

Aunque esta tecnología de reticulación a través de silano sea muy eficaz en lo que se refiere a los polietilenos, presenta sus límites en el caso de los polipropilenos homopolímeros o copolímeros aleatorios de polipropileno y etileno. En efecto, los radicales terciarios formados en el transcurso de la reacción del injerto son muy inestables y conducen a reacciones de cortes de cadenas denominados escisión Beta. En consecuencia, la masa molar del polímero disminuye y provoca una disminución de la viscosidad. Además, esta degradación conduce a un material con rendimientos inferiores a los del polímero de partida. Por el contrario, en el caso de la reticulación del polietileno en presencia de iniciadores de radicales, la formación de radicales sobre la cadena del polímero permite la formación de enlaces entre cadenas poliméricas y proporciona el aumento de las masas morales.

55

El documento de patente US 2009/0143531 describe un procedimiento de injerto de un copolímero de propeno y alfa olefina. Los ejemplos descritos se refieren al injerto de copolímeros que comprenden de un 10 a un 16 % en peso de etileno. Después del injerto, las masas morales de los copolímeros injertados de acuerdo con este procedimiento disminuyen tal como lo indica la disminución de la viscosidad (MFR) de los copolímeros injertados con respecto a la

65

de los copolímeros antes de la etapa de injerto. Esta disminución de la viscosidad se debe a la degradación de los copolímeros con respecto a los cortes por escisión Beta.

En efecto, estos copolímeros están relacionados con los copolímeros de bloque de tipo $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_p$ y/o $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_m-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_p$ en los que la proporción de monómero de etileno es tal que los copolímeros de etileno/propeno pueden comprender bloques de motivos etilénicos, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ y/o $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$, entre bloques de motivos de monómero de propeno mayoritario, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_{m/p}$. Por lo tanto, estos bloques de copolímero se pueden degradar por escisión Beta en particular cuando la reticulación de los bloques de polietileno no se ve favorecida.

El documento de patente JP-A-06-172459 describe un procedimiento de modificación de poliolefina por medio de monómeros vinílicos, usando un peróxido, y en presencia de un coagente tal como un compuesto aromático que impide los cortes de las cadenas de polímero. En el caso del polietileno en particular, los monómeros vinílicos en cuestión son los vinililanos. Por el contrario, en el caso del polipropileno, el monómero vinílico preferente es el anhídrido maleico.

Con el fin de impedir la degradación del polímero, el documento de patente EP 225186 describe el uso de estireno en combinación con un monómero que no pertenece a la familia de los silanos. Por otra parte, el documento de patente de Estados Unidos N° 6.028.146 describe el injerto de un compuesto epoxi insaturados sobre el polipropileno en presencia de estireno y de peróxido.

Liu *et al.* (Polymer 41, 4537-4542 (2000), « *Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes* ») describen el injerto del polipropileno mediante silanos insaturados, alcanzando el contenido de reticulación (contenido de gel), así como el nivel de degradación del polipropileno. Los silanos insaturados usados son el metacriloxipropiltrimetoxisilano y el viniltriethoxisilano.

Huang *et al.* (J. Applied Polymer Science 78, 1233-1238 (2000), « *Influences of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane grafted polypropylenes* ») describen un procedimiento de injerto similar que usa una extrusora de doble tornillo. Lu y Liu (China Plastics Industry, Vol. 27, N° 3, 27-29 (1999), « *Hydrolytic crosslinking of silane graft onto polypropylene* ») describen un procedimiento similar.

Yang *et al.* (Polymer Engineering and Science, 1004-1008 (2007), « *Mechanism of a one-step method for preparing silane grafting and crosslinking polypropylene* ») describen un procedimiento de injerto de silano y de reticulación en una sola etapa en una extrusora de doble tornillo reactiva. Aunque el uso de un coagente tal como estireno inhibe la degradación del polímero, la eficacia del injerto sigue siendo insuficiente.

Con el fin de limitar la degradación del polipropileno, el documento PCT/FR2011/050100 del Solicitante describe un procedimiento de preparación por extrusión de gránulos de polipropileno post-reticulables. Un peróxido adaptado y un vinilsilano se incorporan al polipropileno en estado fundido en una extrusora. El perfil de temperatura adaptado y un tiempo de permanencia corto permiten realizar la impregnación del polipropileno por el peróxido y el silano, limitando al mismo tiempo la degradación del polipropileno. El polipropileno impregnado de este modo se granula a la salida de la extrusora. A continuación, el injerto del vinilsilano se realiza en el estado sólido por cocción posterior de los gránulos impregnados. La cocción posterior en el estado sólido permite evitar una degradación complementaria del polipropileno. Después de la reticulación, el polipropileno presenta una resistencia mecánica hasta 300 °C.

Además, el documento de patente WO2010/000478 A1 describe un procedimiento de preparación, en lotes o en extrusora, de poliolefinas funcionalizadas con grupos silanos, que permite limitar la degradación del polipropileno. La eficacia del injerto resulta de la elección de un silano muy reactivo combinado con un coagente de injerto en particular. El silano presenta una fórmula general $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ o $\text{R}''-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$, en las que X es un grupo que tiene un efecto atractor de electrones en comparación con el enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ o $\text{C}\equiv\text{C}-$ tal como un grupo carboxilo, carbonilo o amida. Y representa un espaciador orgánico divalente que comprende al menos un átomo de carbono que separa el grupo X del átomo de Si. R representa un grupo hidrolizable y R' un grupo hidrocarbonilo, con R' que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. El grupo R'' representa en particular un átomo de hidrógeno o un grupo atractor de electrones. Además, R'' puede ser un grupo de tipo $-\text{X}-\text{Y}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$. Como ejemplos representativos, estos compuestos de silano pueden ser γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, fumarato o maleato de bis-(γ -trimetoxisililpropilo), o 2-butinodioato de bis-(γ -trimetoxisililpropilo).

El coagente de injerto inhibidor de la degradación del polipropileno es un compuesto que contiene un ciclo aromático combinado con un grupo insaturado $-\text{C}=\text{C}-$ olefínico o $-\text{C}\equiv\text{C}-$, un compuesto que contiene un grupo insaturado $-\text{C}=\text{C}-$ olefínico o $-\text{C}\equiv\text{C}-$ combinado con un grupo insaturado $-\text{C}=\text{C}-$ olefínico o $-\text{C}\equiv\text{C}-$, o incluso un acrilato multifuncional. Como ejemplos representativos, estos compuestos pueden ser el estireno, sorbato de etilo y tetracrilato de pentaeritritol.

El documento del patente EP 1925628 A1 describe el uso de una amina impedida estéricamente asociada con un antioxidante fenólico para mejorar un procedimiento de reticulación de poliolefina injertada con vinil silano.

5 En la técnica anterior se establece que todas las técnicas de injerto de polipropileno con silanos insaturados no permiten evitar una degradación del polipropileno, incluyendo la degradación de los hidróxidos reacciones de escisión Beta y por lo tanto una disminución de la masa molar. Estas permiten injertar de forma más o menos eficaz el silano, limitando de forma más o menos eficaz la degradación del polipropileno. Sin embargo, ninguna de estas técnicas permite conservar las masas molares del polipropileno durante el injerto.

10 El Solicitante ha desarrollado un procedimiento que permite obtener, por injerto de grupos de silano hidrolizables, poliolefinas y en particular polipropileno homopolímero, reticulables después de la transformación. El procedimiento de injerto desarrollado no solo permite impedir la degradación del polipropileno o de la poliolefina, sino que permite del mismo modo aumentar las masas molares. Los rendimientos termomecánicos del polipropileno reticulado o de la poliolefina reticulada obtenidos se mejoran de este modo muy ventajosamente con respecto a la poliolefina de partida y a las poliolefinas injertar las de la técnica anterior.

Sumario de la invención

20 El objetivo principal de la presente invención se refiere a poliolefinas post-reticulables, así como a su procedimiento de preparación por doble injerto sobre la poliolefina de un anhídrido insaturado y de un compuesto de silano. Por « post-reticulable », se refiere a reticulable después de la transformación por la conformación del material. La reticulación se puede conseguir por irradiación, por vía térmica, o por vía húmeda. en el contexto de la invención, se trata más particularmente de la reticulación de silano por vía húmeda.

25 El procedimiento desarrollado por el Solicitante establece un doble injerto que consiste en 1) injertar funciones anhídrido sobre la poliolefina, y 2) hacer reaccionar las funciones anhídrido injertado es de este modo con un compuesto de silano hidrolizable que comprende un grupo funcional capaz de reaccionar con el anhídrido.

30 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de gránulos de poliolefina reticulable de acuerdo con el que:

- en primer lugar, se injerta al menos una poliolefina (componente 1) con al menos un anhídrido insaturado (componente 2); y
- 35 - a continuación, la poliolefina injertada con anhídrido obtenida de este modo se injerta con al menos un silano hidrolizable (componente 5), comprendiendo dicho silano hidrolizable al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional anhídrido de la poliolefina injertada con anhídrido.

En ese procedimiento, la poliolefina (componente 1) se puede elegir entre el grupo que comprende:

- 40 - los homopolímeros de olefinas de fórmula $CH_2=CHQ$, en la que Q puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 16 átomos de carbono;
- los copolímeros aleatorios obtenidos a partir de al menos una olefina de fórmula $CH_2=CHQ$, en la que Q puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono;
- 45 - los copolímeros de alfa olefinas obtenidos a partir de al menos dos monómeros de fórmula $CH_2=CHQ$ en la que Q puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 16 átomos de carbono;
- los copolímeros obtenidos a partir de al menos un 60 % en peso, con respecto al peso de dicho copolímero, de al menos una alfa olefina, de fórmula $CH_2=CHQ$ en la que Q es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 16 átomos de carbono, pudiendo ser el o los constituyentes minoritarios monómeros de propileno y/o etileno.

50 En un modo de realización preferente, la poliolefina (componente 1) se elige entre el grupo que consiste en:

- los homopolímeros de olefinas de fórmula $CH_2=CHQ$, en la que Q puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono;
- 55 - los copolímeros aleatorios obtenidos a partir de al menos una olefina de fórmula $CH_2=CHQ$, en la que Q puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono.

60 Por copolímero aleatorio, se refiere a todo copolímero que comprende al menos dos monómeros A y B, de tipo $-(A)_m-(B)-(A)_n-$, es decir, un copolímero en el que el o los monómeros minoritarios B no forman bloques en la cadena del polímero, siguiendo la distribución secuencial de los monómeros en un copolímero aleatorio las leyes de la probabilidad. La estructura de estos copolímeros se parece a la del homopolímero A, con una distribución aleatoria de motivos del monómero B. De forma general, el experto en la materia admite que un copolímero de bloques comprende al menos un 5 % molar del monómero B y que un copolímero aleatorio comprende como máximo un 5 % del monómero B.

65 De acuerdo con un modo de realización en particular, la poliolefina puede ser del mismo modo:

- un copolímero aleatorio obtenido a partir de al menos un 95 % en peso, con respecto al peso de dicho copolímero, un monómero de propeno, y menos de un 5 % en peso de al menos una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHQ}$ en la que Q es un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 16 átomos de carbono; o

- un copolímero aleatorio obtenido a partir de al menos un 95 % en peso, con respecto al peso de dicho copolímero, al menos una alfa olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHQ}$ en la que Q es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 16 átomos de carbono.

La poliolefina de ser del mismo modo un copolímero de tipo:

- copolímero de etileno y de ciclo olefina;
- copolímero de etileno y éster de vinilo;
- copolímero de etileno y acrilato o metacrilato de alquilo;
- terpolímero tal como los terpolímeros de etileno de propeno y de dieno, que comprenden ventajosamente al menos un 95 % en peso, con respecto al peso de dicho terpolímero, de monómero de propeno.

De acuerdo con un modo de realización en particular, la poliolefina es un homopolímero de alfa olefina o un copolímero de alfa olefinas. De acuerdo con otro modo de realización preferente, la poliolefina es un polipropileno homopolímero.

La poliolefina puede ser, por ejemplo, un homopolímero de propeno (polipropileno), 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-penteno-1, o 2-metilpropeno (isobutileno).

Además, los polietilenos incluidos en la invención pueden ser de tipo homopolímero tales como los polietilenos de baja densidad lineal, los polietilenos de baja densidad de radicales, y los polietilenos de alta densidad.

De manera general, en el contexto de la presente invención, la poliolefina no comprende insaturación. Se trata de una poliolefina saturada, es decir, una poliolefina que no comprende insaturación en su cadena de polímero.

En el contexto de la invención, el injerto de poliolefinas puede incluir del mismo modo una mezcla de poliolefinas. Por lo tanto, la invención se refiere a la preparación y al procedimiento de preparación de una poliolefina post-reticulable y también a una mezcla de poliolefinas post-reticulables. Las poliolefinas elegidas para su modificación de acuerdo con la invención, se pueden usar solas o en mezcla.

Además, de acuerdo con un modo de realización ventajosa, el procedimiento de preparación de gránulos de poliolefina post-reticulable de acuerdo con la invención comprende las etapas siguientes:

- en primer lugar, se injerta al menos una poliolefina (componente 1) con al menos un anhídrido insaturado (componente 2), en presencia de al menos un coagente de injerto (componente 3) y al menos un iniciador de radicales (componente 4); y
- a continuación, se injerta la poliolefina injertada con anhídrido obtenida de este modo con al menos un silano hidrolizable (componente 5), comprendiendo dicho silano hidrolizable al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional anhídrido de la poliolefina injertada con anhídrido.

En un modo de realización preferente, el compuesto de silano hidrolizable puede ser un silano hidrolizable con un grupo funcional amina. La reacción de imidación entre el grupo anhídrido y el grupo funcional amina conduce a la formación de un grupo imida, y permite de este modo el injerto de un silano hidrolizable en la poliolefina.

De forma ventajosa, el anhídrido insaturado es un anhídrido cíclico insaturado.

Como ya se ha mencionado, este procedimiento de doble injerto no solamente permite impedir la degradación de la poliolefina cuando la misma es susceptible de degradación por reacción de escisión Beta, pero permite del mismo modo el aumento de las masas molares y obtener, después de la reticulación de la poliolefina, rendimientos termomecánicos, mejorados de forma muy ventajosa con respecto a la poliolefina de partida.

El iniciador de radicales, o iniciador, permite generar radicales libres en la poliolefina. El coagente de injerto permite, al reaccionar muy rápidamente con estos radicales libres, inhibir la degradación de la poliolefina cuando la misma es susceptible de degradación por reacción de escisión Beta. Después de la reacción con la poliolefina, el coagente unido por enlace covalente a esta última todavía lleva un radical libre sobre el que tiene que reaccionar muy rápidamente el anhídrido insaturado. El grupo funcional anhídrido injertado de este modo reacciona a continuación con el grupo funcional amina del compuesto de tipo silano con grupo funcional amina por reacción de imidación. De este modo, ésta permite la unión mediante enlace covalente del grupo silano hidrolizable a la poliolefina por medio de un grupo imida.

En un modo de realización preferente, los dos injertos se realizan de forma continua. De forma ventajosa, los dos injertos se realizan en una misma extrusora.

5 Por « continuo », el experto en la materia se refiere a un proceso en el que el reactor (extrusora) se alimenta de forma continua, de modo que la cantidad de material que alimenta el reactor sea igual a la cantidad de material que sale del reactor. Caudal de entrada = caudal de salida \neq 0. Por el contrario, en un proceso discontinuo, el reactor o la amasadora o la mezcladora no se alimentan de forma continua. En este caso, el caudal de entrada = caudal de salida = 0.

10 En un caso de la invención en particular, el proceso continuo implica el injerto de la poliolefina con un anhídrido insaturado en una primera extrusora. Esta extrusora está acoplada a una segunda extrusora en la que se realiza el injerto del silano hidrolizable. Por lo tanto, el proceso continuo comprende los dos injertos en dos extrusoras distintas, con la primera extrusora alimentando la segunda extrusora en poliolefina injertada con anhídrido insaturado.

15 En el caso de un proceso continuo en una misma extrusora, los diferentes componentes se pueden incorporar en la extrusora, individualmente o en mezcla, en una o varias zonas de introducción de la extrusora.

20 El compuesto de tipo silano hidrolizable se incorpora de forma ventajosa de forma simultánea o con posterioridad al anhídrido insaturado. Sin embargo, en una variante del proceso, el compuesto de tipo silano hidrolizable se podrá incorporar antes del anhídrido insaturado.

25 De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, el proceso de preparación de una poliolefina post-reticulable de acuerdo con la presente invención es continuo y se caracteriza por que, en una misma extrusora, se introduce:

- una poliolefina, y más particularmente polipropileno (componente 1);
- un anhídrido insaturado, y más particularmente un anhídrido cíclico insaturado (componente 2);
- un coagente de injerto del anhídrido insaturado (componente 3);
- 30 - al menos un iniciador de radicales que permite iniciar el injerto de radicales del anhídrido insaturado en la poliolefina (componente 4);
- al menos un compuesto de tipo silano hidrolizable (componente 5), de forma ventajosa con grupo funcional amina.

35 De manera general, el silano se introduce de forma simultánea o con posterioridad al anhídrido insaturado. El anhídrido insaturado se introduce de forma simultánea o con posterioridad al coagente de injerto. El coagente de injerto se introduce de forma simultánea o con posterioridad al iniciador. El iniciado se introduce de forma simultánea o con posterioridad a la poliolefina.

40 En el contexto de la invención, las etapas de incorporación del anhídrido insaturado y del silano hidrolizable son tales que el anhídrido se injerta en la poliolefina antes de la reacción con el silano hidrolizable.

45 En el contexto de la invención, el medio de reacción se puede hacer inerte al inyectar, en la extrusora, un gas inerte tal como por ejemplo nitrógeno o argón. En efecto, este procedimiento puede llegar a ser necesario, en particular en el caso particular y preferente en el que el silano hidrolizable es un silano hidrolizable con grupo funcional amina, con el fin de evitar la carbonatación del grupo funcional amina llevado por el compuesto de silano hidrolizable. En efecto, la neutralización del grupo funcional amina impediría la reacción entre el grupo anhídrido y el silano hidrolizable.

50 El iniciador capaz de generar radicales libres en la poliolefina se elige preferentemente entre el grupo de peróxidos orgánicos, aunque se pueden usar otros iniciadores de radicales libres tales como los compuestos azo. Preferentemente, el radical formado por la descomposición del iniciador es un radical oxígeno. Es preferente el uso de un iniciador de tipo hidroperóxido, peróxido de éster, peróxido de cetil, peróxido de dialquilo y diacilo, peróxido de cetona, peróxido de diarilo, peróxido de arilo y de alquilo, peróxido de dicarbonato, peróxido de ácido, peróxido de acil-alquil-sulfonilo y monoperóxido de dicarbonato.

55 De forma preferente, los peróxidos se eligen entre el grupo que comprende peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano-3, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo, terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, 2,2-di-(terc-butilperoxi)butano, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo, 4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato de butilo, peróxido de di-terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo, hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo, di-(terc-butilperoxi)ciclohexano, hexanoato de terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilo, di-(terc-butilperoxiisopropil) benceno, hidroperóxido de cumeno, peroxoato de terc-butilo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de terc-butilo y de α -cumilo, 2-5 dimetil-2,5-di(peroxbenzoato)hexano-3, 1,3 o 1,4-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de dilaurilo, peracetato de terc-butilo y perbenzoato de terc-butilo.

El coagente de injerto se elige ventajosamente entre el grupo que comprende:

- los compuestos que contienen un ciclo aromático combinado con un grupo insaturado -C=C- olefínico o -C≡C-,
- 5 - los compuestos que contienen un grupo insaturado -C=C- olefínico o -C≡C-, combinado con un grupo insaturado -C=C- olefínico o -C≡C-,
- los acrilatos multifuncionales.

El coagente de injerto se puede usar solo o en mezcla.

- 10 El coagente de injerto se elige más ventajosamente entre el grupo que comprende estireno, sorbato de etilo y tetracrilato de pentaeritritol.

15 Sin embargo, el anhídrido insaturado puede ser lineal en un modo de realización preferente, el anhídrido insaturado es cíclico, es un compuesto de tipo anhídrido orgánico cíclico que contiene al menos una saturación portada por el ciclo o portada por una cadena unida mediante enlace covalente al ciclo. El ciclo comprende de forma ventajosa el grupo funcional anhídrido. El anhídrido insaturado se puede elegir de modo no limitante entre el grupo que comprende anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido citracónico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico, y las mezclas de estos compuestos.

20 De forma ventajosa, el anhídrido cíclico insaturado se elige entre el grupo que comprende anhídrido maleico y anhídrido itacónico.

25 El compuesto de silano hidrolizable es un compuesto que posee un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional anhídrido del compuesto de anhídrido insaturado, siendo preferentemente dicho anhídrido insaturado injertado previamente en la poliolefina.

30 De forma ventajosa, el silano hidrolizable es un silano hidrolizable con grupo funcional amina, y más ventajosamente aún un compuesto de silano de fórmula general $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{OR}^2)_{(4-m)}$ en la que m es igual a 1, 2 o 3, preferentemente igual a 1.

Por « grupo funcional amina », se refiere a que el silano hidrolizable comprende un grupo funcional amina primaria NH_2 .

35 El grupo R^1 representa de forma ventajosa un grupo elegido entre el grupo que comprende:

- cualquier grupo amino-alquilo lineal o ramificado que tiene al menos un grupo funcional amina primaria;
- una cadena de polímero de tipo polidimetilsiloxano (PDMS) que tiene al menos un grupo funcional amina primaria;
- 40 - una cadena de polímero que comprende al menos un heteroátomo, y que además tiene al menos un grupo funcional amina primaria;
- un grupo amino-alquilo cíclico que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo, y que tiene al menos un grupo funcional amina primaria.

45 De forma ventajosa, el grupo R^1 representa un grupo elegido entre el grupo que comprende:

- cualquier grupo amino-alquilo lineal o ramificado que tiene al menos un grupo funcional amina primaria;
- una cadena de polímero de tipo polidimetilsiloxano (PDMS) que tiene al menos un grupo funcional amina primaria.

50 El grupo R^2 representa de forma ventajosa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo.

55 De forma ventajosa, el silano hidrolizable con grupo funcional amina es un compuesto de silano de fórmula general $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{OR}^2)_{(4-m)}$, o R^1 es un grupo amino-alquilo lineal o ramificado que tiene al menos un grupo funcional amina primaria, R^2 es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, y m está comprendido entre 1 y 3, siendo m preferentemente igual a 1.

60 De manera incluso más ventajosa, el compuesto de silano hidrolizable con grupo funcional amina se elige de modo no limitante entre el grupo que comprende gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)- gamma-aminopropiltrimetoxisilano, delta-aminoneohexiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)- gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, delta-aminoneohexilmetildimetoxisilano.

65 De manera general, el silano hidrolizable se puede injertar solo o en mezcla a uno o varios silanos hidrolizables. En particular, se puede combinar con un oligómero de polidimetilsiloxano (PDMS) con grupo funcional amina de fórmula general $\text{H}_2\text{N-PDMS-X}$, en la que X puede representar un grupo funcional hidroxilo OH o un grupo silano hidrolizable $\text{Si}(\text{OR})_m$ con m igual a 1, 2 o 3, preferentemente igual a 3.

De acuerdo con el silano hidrolizable con grupo funcional amina, este oligómero de PDMS se injertada mediante enlace covalente en la poliolefina por medio de un grupo imida gracias a su extremo de la cadena con grupo funcional amina. Por lo tanto participa en la red reticulada gracias a su extremo de la cadena con grupo funcional hidroxilo OH o un grupo silano hidrolizable. Este tipo de oligómero permite mejorar la resistencia al fuego de la poliolefina reticulada.

La cantidad de iniciador incorporado para realizar el injerto del anhídrido insaturado generalmente está comprendida entre 0,01 y 5 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina. Cuando se trata de un peróxido orgánico, la cantidad de iniciador incorporado para realizar el injerto del anhídrido insaturado está comprendida preferentemente entre 0,01 y 2 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina y más preferentemente comprendida entre 0,01 y 0,5 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

La cantidad de anhídrido insaturado incorporado está comprendida generalmente entre 0,1 y 15 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina. Preferentemente, la cantidad de anhídrido insaturado incorporado está comprendida entre 0,2 y 10 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina, más preferentemente comprendida entre 0,4 y 5 partes por cada 100 partes de poliolefina, e incluso más preferentemente comprendida entre 0,5 y 2 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

Cuando está presente, la cantidad de coagente de injerto incorporado está comprendida generalmente entre 0,1 y 15 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina. Preferentemente, la cantidad de coagente de injerto incorporado está comprendida entre 0,2 y 10 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina, más preferentemente comprendida entre 0,3 y 5 partes por cada 100 partes de poliolefina, e incluso más preferentemente comprendida entre 0,4 y 2 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

La cantidad de silano hidrolizable incorporado está comprendida generalmente entre 0,2 partes y 20 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

La cantidad de silano hidrolizable incorporado se ajusta de forma ventajosa con respecto a la cantidad de anhídrido insaturado injertado de forma estequiométrica (1 mol de moléculas de compuesto de silano hidrolizable por 1 mol de moléculas de anhídrido insaturado injertado), o con exceso de anhídrido insaturado injertado. Además, un exceso de anhídrido insaturado injertado puede ser ventajoso ya que permite el aumento de la polaridad de la poliolefina reticulada.

La cantidad de silano hidrolizable a injertar necesaria para obtener una poliolefina suficientemente reticulada se puede reducir. La cantidad de compuesto de silano hidrolizable incorporado está comprendida preferentemente al menos 0,2 partes y 10 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina, más preferentemente comprendida entre 0,5 y 5 partes en peso por 100 partes de poliolefina, e incluso más preferentemente comprendida entre 0,6 y 3 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

De manera general, la reacción de injerto del anhídrido insaturado en la poliolefina en presencia de iniciador y de coagente de injerto se realiza a una temperatura suficientemente elevada para que la poliolefina esté en un estado fundido y que el iniciador se descomponga rápidamente. La temperatura de reacción es generalmente superior a 120 °C, de forma ventajosa superior a 140 °C e incluso de forma más ventajosa superior a 160 °C. La temperatura de reacción es generalmente inferior a 250 °C y de forma ventajosa inferior a 220 °C. Cuando la poliolefina es un polipropileno, la temperatura de reacción del injerto está comprendida de forma ventajosa entre 170 °C y 220 °C.

En el caso particular y preferente en el que el silano hidrolizable es un silano hidrolizable con grupo funcional amina, la reacción de imidación que permite el injerto del silano hidrolizable con grupo funcional amina en el anhídrido injertado se realiza a una temperatura suficientemente elevada para que la poliolefina esté en un estado fundido y que la reacción de imidación sea rápida. La temperatura de reacción entre la poliolefina injertada con anhídrido y el silano hidrolizable, en particular un silano hidrolizable con grupo funcional amina, es generalmente superior a 120 °C, de forma ventajosa superior a 140 °C e incluso de forma más ventajosa superior a 160 °C. La temperatura de reacción es generalmente inferior a 250 °C, y de forma ventajosa inferior a 220 °C. Cuando la poliolefina es un polipropileno, la temperatura de reacción del injerto está comprendida de forma ventajosa entre 170 °C y 220 °C.

Al final del procedimiento, después de la incorporación del compuesto de silano hidrolizable y después de la reacción de este compuesto con los grupos anhídrido injertados en la poliolefina, el procedimiento puede comprender una etapa complementaria que permite incorporar, a la poliolefina modificada, estabilizantes y aditivos bien conocidos por el experto en la materia. Los estabilizantes pueden ser, por ejemplo, estabilizantes térmicos (agentes de protección térmica durante la preparación de la poliolefina modificada y después de la preparación), estabilizantes de UV (de tipo HALS y absorbente de UV). Los aditivos pueden ser, por ejemplo, agentes antiestáticos y antiarañazos, agentes antivaho, agentes antimicrobianos y antifúngicos, agentes de aclarado, agentes de nucleación, retardadores de la llama, absorbentes de oxígeno, catalizadores de hidrólisis de grupos silano. Los aditivos pueden ser del mismo modo cargas como por ejemplo fibras de polímeros, vegetales e inorgánicas, cargas inorgánicas, vegetales y/o de polímeros, de tamaños nanométricos o micrométricos.

En una variante del procedimiento, estos estabilizantes y aditivo se pueden incorporar durante el transcurso del procedimiento, en una cualquiera de las zonas de la extrusora, de forma simultánea o no a la adición de la poliolefina, el anhídrido insaturado, el coagente de injerto, el iniciador de radicales, o el silano hidrolizable.

5 Tal como ya se ha mencionado, el modo preferente de modificación de la poliolefina de acuerdo con la invención se refiere a un procedimiento de doble injerto por extrusión reactiva de forma continua en la misma extrusora.

10 En una variante de este modo de realización preferente, la poliolefina se puede injertar con el anhídrido insaturado durante una primera etapa. Esta primera etapa se puede realizar de modo continuo en extrusora o de modo discontinuo en reactor, mezcladora o amasadora. Entonces se trata del injerto de un silano hidrolizable en una poliolefina injertada previamente en el anhídrido insaturado.

15 De otro modo, la modificación de la poliolefina de acuerdo con la invención se puede preparar en reactor, mezcladora o amasadora. Esta modificación de la poliolefina, realizada en reactor, mezcladora o amasadora puede incluir todas las etapas de doble injerto que consiste en hacer reaccionar una poliolefina sin injertar, un iniciador de radicales, un coagente de injerto, un anhídrido insaturado y un silano hidrolizable. Esta modificación, realizada en reactor, mezcladora o amasadora, puede incluir del mismo modo una sola etapa de injerto simple de un silano hidrolizable en una poliolefina ya injertada con grupos anhídridos.

20 A la salida de la extrusora o a la salida del reactor, las barras obtenidas de poliolefina injertada con anhídrido y silano se enfrían y se granulan.

25 Tal como ya se ha mencionado, las poliolefinas modificadas de acuerdo con la invención presentan, antes de la reticulación, masas molares aumentadas, y después de la reticulación, rendimientos termomecánicos excepcionales, de forma muy ventajosa mejorados con respecto a la poliolefina de partida, debido al aumento de las masas molares resultantes del doble injerto.

30 Las poliolefinas modificadas de acuerdo con la presente invención presentan de forma ventajosa con respecto a la poliolefina de partida:

Antes de la reticulación:

- una viscosidad superior.

35 Después de la reticulación:

- una tensión en el umbral superior,
- una elongación en el umbral superior,
- una tensión en la fractura superior,
- 40 - un módulo de flexión superior,
- una resistencia a los impactos equivalente o superior,
- una resistencia térmica con conservación del módulo elástico hasta 300 °C,
- una temperatura de deformación bajo carga superior, y
- una resistencia a la deformación del metal a temperatura superior.

45 De manera general, cuando la poliolefina modificada de acuerdo con la presente invención es un polipropileno homopolímero, puede presentar de forma ventajosa, después de la reticulación, rendimientos excepcionales claramente superiores a los de los polipropilenos más rígidos, en particular con respecto al polipropileno sin modificar:

- 50 - una tensión en el umbral superior de 10 MPa, incluso 15 MPa,
- una elongación en el umbral superior a un 10 %,
- un módulo de flexión superior de 700 MPa, incluso 1200 MPa,
- una resistencia a los impactos superior,
- 55 - una resistencia térmica con conservación del módulo elástico hasta 300 °C,
- una temperatura de deformación bajo carga superior de 20 °C incluso 25 °C, y
- una resistencia a la deformación del metal a temperatura superior.

60 La presente invención se refiere del mismo modo a los gránulos de poliolefina post-reticulable susceptibles de obtención de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito anteriormente y además a cualquier artículo moldeado susceptible de obtención a partir de estos gránulos, después de inyección de dichos gránulos y reticulación en atmósfera húmeda de la poliolefina injertada con anhídrido insaturado y silano hidrolizable.

65 Los gránulos de poliolefina post-reticulable de acuerdo con la presente invención se pueden realizar de acuerdo con las técnicas conocidas por el experto en la materia, de conformidad con la transformación del polímero

termoplástico. Por ejemplo, se pueden mencionar extrusión, extrusión por inflado, extrusión por soplado, moldeo por inyección y moldeo por compresión.

5 Las poliolefinas son generalmente materiales denominados de comodidad. Después de la reticulación, las poliolefinas modificadas de acuerdo con la invención se convierten en materiales técnicos ultraligeros. En particular, éstas presentan rendimientos termomecánicos comparables a los de los polímeros de especialidad y se podrán usar en aplicaciones en las que se requiere una temperatura elevada de uso en modo continuo.

10 Por ejemplo, un polipropileno modificado de acuerdo con la invención se podrá usar, después de la reticulación, en modo continuo a temperaturas del orden de 140 a 150 °C y sustituir una poliamida 6 en aplicaciones bajo el capó del motor en el automóvil.

15 Un material compuesto obtenido a partir de poliolefina modificada de acuerdo con la invención cargada con fibras largas y más particularmente obtenido a partir de polipropileno modificado de acuerdo con la invención cargado con fibras largas, puede, después de la reticulación, sustituir determinadas piezas de estructuras metálicas usadas en modo continuo a temperaturas del orden de 140 a 150 °C, por ejemplo en aplicaciones bajo el capó del motor en el automóvil.

20 En otro ejemplo de aplicación, las poliolefinas modificadas de acuerdo con la invención se pueden usar en la fabricación de tubos para la circulación de fluidos calientes, como sustitución de metales. La reticulación, después de su producción, de las poliolefinas modificadas de acuerdo con la invención transmite a los tubos una resistencia a la temperatura y a la presión que permite la circulación del fluido hasta 140-150 °C en particular en el caso del polipropileno modificado de acuerdo con la presente invención.

25 El campo de uso con el que se relaciona la presente invención en particular se refiere a la industria del automóvil y además a cualquier industria en la que es necesario que las piezas presenten un mantenimiento a temperaturas del orden de 100 a 150 °C en particular.

30 Ejemplos de realización y descripción detallada de la invención

La invención y las ventajas que se derivan de la misma serán más evidentes a partir de las figuras y los ejemplos siguientes que ilustran, de manera no limitante, la modificación de una poliolefina por doble injerto.

35 Por doble injerto, se hace referencia al injerto de una poliolefina con un anhídrido insaturado y con un silano hidrolizable.

Las figuras 1 y 2 representan una sección de la extrusora y esquematizan el procedimiento de doble injerto de una poliolefina de acuerdo con dos modos de realización preferentes.

40 La figura 3 representa los espectros de infrarrojos obtenidos para (a) polipropileno, (b) polipropileno injertado con anhídrido maleico, (c) polipropileno injertado con anhídrido maleico y silano hidrolizable con grupo funcional amina (γ -aminopropiltrimetoxisilano).

45 Las figuras 4 y 5 ilustran el módulo de conservación (MPA) en función de la temperatura para polipropilenos (hPP1, hPP2 y cPP) sin modificar, y polipropileno injertados con anhídrido maleico y silano hidrolizable con grupo funcional amina después de la reticulación (PPX1, PPX2 y PPX3).

50 A continuación se describen los 16 modos de realizaciones en particular (MRP) reagrupados en la tabla 1, y que se refieren al orden de introducción preferente de los componentes 1 a 5 en el caso de un proceso continuo en extrusora. Este procedimiento realiza el injerto de una poliolefina con un anhídrido insaturado en presencia de un coagente de injerto y de un iniciador, y además el injerto de la poliolefina injertar con anhídrido insaturado con un silano hidrolizable.

55 De manera general, la extrusora puede comprender de 1 a 5 zonas de incorporación y de 1 a 5 zonas de cizallamiento.

En un primer modo de realización en particular (MRP 1), la poliolefina, el anhídrido insaturado, el coagente de injerto, el iniciador de radicales y el silano hidrolizable se incorporan de forma simultánea en una primera zona (zona 1) de la extrusora.

60 En un segundo modo de realización en particular (MRP 2), la poliolefina, el anhídrido insaturado, el coagente de injerto y el iniciador de radicales se incorporan de forma simultánea en una primera zona (zona 1). El silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una segunda zona (zona 2) de la extrusora.

65 En un modo de realización en particular, la poliolefina, el coagente de injerto y el iniciador de radicales se incorporan de forma simultánea en una primera zona (zona 1). El anhídrido insaturado y el silano hidrolizable se incorporan a continuación, de forma simultánea en una segunda zona (zona 2) de la extrusora (MRP 3) o por separado (MRP 4).

Cuando se incorporan de forma separada, el anhídrido insaturado se incorpora en la segunda zona (zona 2) y el silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una tercera zona (zona 3) de la extrusora.

5 En un modo de realización en particular, la poliolefina y el iniciador de radicales se incorporan de forma simultánea en una primera zona (zona 1). El anhídrido insaturado, el coagente de injerto y el silano hidrolizable se incorporan a continuación, de forma simultánea (MRP 5) en una segunda zona (zona 2) de la extrusora o por separado (MRP 6-8). En este caso en particular, y cuando el anhídrido insaturado, el coagente de injerto y el silano hidrolizable se incorporan de forma separada, el coagente de injerto se puede incorporar en la segunda zona (zona 2) solo (MRP 7-8) o con el anhídrido insaturado (MRP 6). Cuando se incorpora con el anhídrido insaturado, el silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una tercera zona (zona 3). Cuando se incorpora solo, el anhídrido insaturado se puede incorporar posteriormente con el silano hidrolizable en una tercera zona (zona 3) (MRP 7) o solo (MRP 8). Cuando el anhídrido insaturado se incorpora solo, en la tercera zona, el silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una cuarta zona (zona 4) (MRP 8).

15 En un modo de realización en particular, la poliolefina se incorpora sola en una primera zona (zona 1). El anhídrido insaturado, el coagente de injerto, el iniciador de radicales y el silano hidrolizable se pueden incorporar de forma simultánea y posteriormente en una segunda zona (zona 2) de la extrusora (MRP 9).

20 Cuando no se incorporan de forma simultánea en la segunda zona, el silano hidrolizable se puede incorporar posteriormente en una tercera zona de la extrusora (zona 3), con el anhídrido insaturado (MRP 11-13) o solo (MRP 10).

25 El anhídrido insaturado se puede incorporar del mismo modo solo en la tercera zona de la extrusora, y entonces el silano hidrolizable se incorpora en una cuarta zona (zona 4) (MRP 12).

30 En un modo de realización en particular, la poliolefina es se incorpora sola en una primera zona (zona 1) y el iniciador de radicales se incorpora solo en la segunda zona (zona 2) (MRP 13-16). El anhídrido insaturado, el coagente de injerto y el silano hidrolizable se pueden incorporar entonces posteriormente, de forma simultánea (MRP 13) en la tercera zona (zona 3) o de forma separada (MRP 14-16). Cuando se incorporan de forma separada, el silano hidrolizable se puede incorporar en una cuarta zona (zona 4), solo (MRP 14) o con el anhídrido insaturado (MRP 15). El anhídrido insaturado se puede incorporar del mismo modo solo en esta cuarta zona (zona 4) y el silano hidrolizable se incorpora entonces posteriormente en una quinta zona (zona 5) (MRP 16).

35 En un modo de realización preferente, la poliolefina se incorpora sola en una primera zona (zona 1). El iniciador de radicales, el coagente de injerto y el anhídrido insaturado se incorporan posteriormente en una segunda zona de la extrusora (zona 2). El silano hidrolizable sin embargo se incorpora posteriormente en una tercera zona (zona 3) de la extrusora (MRP 10).

40 En un modo de realización incluso más preferente, la poliolefina se incorpora con el iniciador de radicales, el coagente de injerto y el anhídrido insaturado en una primera zona (zona 1). El silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una segunda zona (zona 2) de la extrusora (MRP 2).

Modo de realización en particular	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
MRP1	- poliolefina - iniciador - coagente - anhídrido - silano				
MRP 2	- poliolefina - iniciador - coagente - anhídrido	- silano			
MRP 3	- poliolefina - iniciador - coagente	- anhídrido - silano			
MRP 4	- poliolefina - iniciador -coagente	- anhídrido	- silano		
MRP5	- poliolefina - iniciador	- coagente - anhídrido			

Modo de realización en particular	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
		- silano			
MRP6	- poliolefina - iniciador	- coagente - anhídrido	- silano		
MRP 7	- poliolefina - iniciador	- coagente	- anhídrido - silano		
MRP 8	- poliolefina - iniciador	- coagente	- anhídrido	- silano	
MRP 9	- poliolefina	- iniciador - coagente - anhídrido - silano			
MRP 10	- poliolefina	- iniciador - coagente - anhídrido	- silano		
MRP 11	- poliolefina	- iniciador - coagente	- anhídrido - silano		
MRP 12	- poliolefina	- iniciador - coagente	- anhídrido	- silano	
MRP 13	- poliolefina	- iniciador	- coagente - anhídrido - silano		
MRP 14	- poliolefina	- iniciador	- coagente - anhídrido	- silano	
MRP 15	- poliolefina	- iniciador	- coagente	- anhídrido - silano	
MRP 16	- poliolefina	- iniciador	- coagente	- anhídrido	- silano

coagente = coagente de injerto; anhídrido = anhídrido insaturado; silano = silano hidrolizable

Tabla 1: Zonas y orden de incorporación de los componentes.

Ejemplos de realización :

5 En el primer ejemplo de realización ilustrado por la figura 1, la poliolefina se incorpora sola en una primera zona (zona 1). El iniciador de radicales, el coagente de injerto y el anhídrido insaturado se incorporan posteriormente en una segunda zona de la extrusora (zona 2). El silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una tercera zona (zona 3) de la extrusora. Este ejemplo de realización corresponde al modo de realización en particular de MRP 10 de la tabla 1.

En este primer ejemplo de realización en particular, los perfiles de tornillo y de temperatura se definen tal como sigue a continuación:

- 15 - zonas de transporte y de incorporación de los componentes (1), (2) y (3) en las que la temperatura está comprendida entre 130 y 170 °C ;
- zonas de cizallamiento (1'), (2') y (3') en las que la temperatura está comprendida entre 170 y 220 °C.

20 En el segundo ejemplo de realización ilustrado por la figura 2, la poliolefina se incorpora con el iniciador de radicales, el coagente de injerto y el anhídrido insaturado en una primera zona (zona 21). El silano hidrolizable se incorpora posteriormente en una segunda zona (zona 22) de la extrusora. Este ejemplo de realización corresponde al modo de realización en particular MRP2 de la tabla 1.

25 La figura 3 corresponde a los espectros de Infrarrojos obtenidos por reflexión. Estas curvas permiten ilustrar las dos etapas de injerto con la presentación en particular de un espectro de un polipropileno antes de su modificación (espectro (a)), la presentación de un espectro de polipropileno modificado antes de la incorporación del silano con grupo funcional amina (espectro (b)) y la presentación de un espectro del polipropileno modificado posteriormente en

el momento de incorporación del silano con grupo funcional amina (espectro (c)). El espectro (b) muestra claramente el injerto del anhídrido insaturado (anhídrido maleico) en el propileno con la presencia en particular de un pico de absorción a 1781 cm⁻¹. El espectro (c) muestra claramente el injerto del silano con grupo funcional amina (gamma-aminopropiltrimetoxisilano) en el polipropileno injertado previamente con anhídrido, con la desaparición en particular del pico de absorción a 1781 cm⁻¹ y la aparición del pico de absorción a 1702 cm⁻¹ característico de un grupo funcional imida que resulta de la reacción entre un grupo anhídrido y un grupo funcional amina.

Las figuras 4 y 5 corresponden a las curvas de DMTA (Análisis Técnico Mecánico y Dinámico) obtenidas en tracción a una frecuencia de 1 Hz para un gradiente de temperatura de 3 °C/min a partir de polipropilenos homo y copolímeros reticulados. Estas curvas permiten ilustrar la mejora de la estabilidad térmica después de la reticulación de polipropilenos homopolímeros (PPX1, PPX2) y copolímero (PPX3) modificados de acuerdo con la invención con respecto a los polipropilenos homo y copolímeros sin modificar (hPP1, hPP2 y cPP), con la conservación en particular de un comportamiento elástico de los polipropilenos reticulados hasta 300 °C mientras que los polipropilenos (homo y co) polímeros no modificados y sin reticular se colapsan a 170 °C después de la fusión de su fase cristalina.

Todos los ejemplos de realización que se refieren a los homo y copolímeros modificados de acuerdo con la invención (PPX1, PPX2, PPX3) de la presente invención se han realizado en una extrusora de doble tornillo cogiratoria de marca TSA con un diámetro (D) de 26 y con una relación L/D igual a 50.

Se prepararon dos muestras de polipropilenos homopolímeros modificados y una muestra de polipropileno copolímero modificado cuyas composiciones y modos de realización se resumen en la tabla 2 que sigue a continuación. Las cantidades indicadas para cada compuesto se expresan como número de partes de compuesto por cada 100 partes de homo o copolímero.

El iniciador Luperox 101 corresponde al 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano. El silano hidrolizable con grupo funcional amina Dynasytan®AMMO corresponde al gamma-Aminopropiltrimetoxisilano.

Las propiedades reológicas (MVR) antes de la reticulación, las propiedades mecánicas después de la reticulación (Tensión en el umbral de elasticidad σ_{umbral} , Elongación en el umbral de elasticidad ϵ_{umbral} , Elongación en la rotura ϵ_{rotura} , Módulo de flexión E_f , Resistencia, Temperatura de deformación bajo carga HdT, Resistencia a la deformación del metal con el ensayo Hot set) de las muestras de polipropilenos homopolímeros y (co)polímero modificados se proporcionan en la tabla 2.

Ejemplo		PPX1	PPX2	PPX3
Polipropileno		Moplen HP456J ⁽ⁱ⁾ (hPPI)	Moplen HP500N ⁽ⁱⁱ⁾ (hPP2)	Moplen RP316M (cPP)
Tipo de Polipropileno		Homopolímero	Homopolímero	Copolímero
Iniciador de radicales	Compuesto	Luperox 101	Luperox 101	Luperox 101
	Cantidad	0,05	0,1	0,1
Coagente de injerto	Compuesto	estireno	estireno	estireno
	Cantidad	0,4	0,8	0,8
Anhídrido cíclico insaturado	Compuesto	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico
	Cantidad	0,6	1,3	1,3
Silano hidrolizable con grupo funcional amina	Compuesto	Dynasytan® AMMO	Dynasytan® AMMO	Dynasytan® AMMO
	Cantidad	0,7	2	2
Modo de realización		1	2	1

Tabla 2: Composiciones y modo de realización de muestras de polipropilenos homopolímeros modificados PPX1 y PPX2 y de polipropileno copolímero modificado PPX3.

⁽ⁱ⁾ PP homopolímero fabricado por Lyondell-Basell

⁽ⁱⁱ⁾ PP homopolímero fabricado por Lyondell-Basell

⁽ⁱⁱⁱ⁾ PP copolímeros de propeno y etileno fabricado por Lyondell-Basell

Las propiedades reológicas (MVR) antes de la reticulación, las propiedades mecánicas después de la reticulación (tensión en el umbral de elasticidad σ_{umbral} ; elongación en el umbral de elasticidad ϵ_{umbral} ; elongación en la rotura ϵ_{rotura} ; módulo de flexión E_f ; resistencia; temperatura de deformación bajo carga HdT; resistencia a la deformación del

metal con el ensayo Hot set) de las muestras de polipropilenos homopolímeros de acuerdo con la presente invención se proporcionan en la tabla 3.

(co)polímero	Moplen HP456J (hPP1)	PPX1	Moplen H500N (hPP2)	PPX2	Moplen RP316N (cPP)	PPX3
MVR _(230°C/2,16 kg) (cm ³ /10 min)	4,6	0,7*	16	10*	8	6*
E _f (MPa)	1500	2850	1550	3410	1100	1330
σ _{umbral} (Mpa)	34	49,0	35	46,2	28,8	31,3
ε _{umbral} (%)	10	23	10	24	20	21
ε _{rotura} (%)	> 50	39	> 50	41	300	210
Resistencia (kJ/m ²)	190	> 190	110	> 190	> 200	> 200
HdT B _{0,45 Mpa} (°C)	97	118	95	120	85	97
Ensayo de Hot set (140 °C / 24 h / 2,16 kg), Elongación (%)	18	8	22	4	32	8

Tabla 3 : Propiedades reológicas antes de la reticulación y propiedades mecánicas después de la reticulación de muestras de polipropileno homopolímeros modificados PPX1 y PPX2 y de polipropileno copolímero modificado PPX3.

- 5 Las características de los tres polipropilenos modificados (PPX1, PPX2, PPX3) de acuerdo con la invención muestran de forma evidente el aumento de las masas molares de los polipropilenos homo y copolímeros con una disminución notable de MVR antes de la reticulación, y el aumento de todos los rendimientos termomecánicos. Además, los inventores observan que:
- 10 - para los polipropilenos homopolímeros (PPX1 y PPX2), un aumento de la tensión en el umbral de un 30 a un 45 % (superior a 10 MPa), un aumento de la elongación en el umbral de un 100 a un 150 % (superior a un 10 %), un aumento del módulo de flexión de un 80 a un 120 % (superior a 1200 MPa), una resistencia a los impactos equivalente o superior, un aumento de la temperatura de deformación bajo carga de un 20 a un 26 % (superior a 20-25 °C), una resistencia a la deformación del metal claramente mejorada y una resistencia térmica superior con conservación del módulo elástico hasta 300 °C,
- 15 - para el polipropileno copolímero (PPX3), un aumento de la tensión en el umbral de un 10 %, un aumento del módulo de flexión de un 20 %, una resistencia a los impactos equivalente o superior, un aumento de la temperatura de deformación bajo carga superior de 10 °C, una resistencia a la deformación del metal claramente mejorada y una resistencia térmica superior con conservación del módulo elástico hasta 300 °C.

20 Por lo tanto, gracias al procedimiento de acuerdo con la presente invención, es posible aumentar la viscosidad de la poliolefina y de forma más ventajosa del polipropileno homo y copolímeros después del doble injerto.

25 Descripción de los ensayos de caracterización:

Ensayo de tracción

30 Se determinan las características mecánicas de la tracción de diferentes muestras de acuerdo con la norma NF T51-034 (Determinación de las propiedades de tracción) usando un banco de pruebas Lloyd Instrument LR5K, una velocidad de tracción: 50 mm/min y probetas normalizadas de tipo H2.

Ensayo de deformación

35 La medida del módulo de flexión se realiza de acuerdo con la norma ISO 178.

Índice de fluidez en el estado fundido (MVR)

40 Se determina el índice de fluidez en volumen a 230 °C/2,16 kg de diferentes muestras usando una niveladora Kayeness 4001 Dynasco.

Ensayo de Charpy

El ensayo de flexión por impacto Charpy con muesca tiene como objetivo medir la resistencia de un material a la rotura brusca. Este ensayo está destinado a medir la energía necesaria para romper una probeta de una sola vez. Se usa un péndulo con maza equipado en su extremidad con un cuchillo que permite desarrollar una energía proporcionada en el momento del impacto.

5 La energía absorbida se obtiene comparando la diferencia de energía potencial entre la salida del péndulo y el fin del ensayo.

En los presentes ejemplos, las medidas de resistencia al impacto Charpy sobre probetas sin muescas se realizan de acuerdo con la norma EN ISO 179-1.

10 *Ensayo de HDT*

La temperatura de deformación térmica (HDT) es una medida relativa de la capacidad del material para ser eficaz durante un breve periodo de tiempo a temperaturas elevadas soportando una carga. El ensayo mide el efecto de la temperatura en la consistencia: una muestra de ensayo convencional experimenta una tensión superficial determinada y la temperatura se eleva a velocidad constante.

15 Las normas que describen este ensayo son las normas ASTM D648, ISO 75 y ASTM D648-98c.

En los presentes ejemplos, las medidas de HDT se realizan con una carga de 0,45 MPa (HDT/B), de acuerdo con la norma ISO 75.

20 *Ensayo de deformación del metal en temperatura (ensayo hot set)*

El ensayo de deformación del metal en temperatura consiste en aplicar una carga calibrada sobre una probeta normalizada durante un periodo de tiempo dado y a una temperatura dada. La medida de la elongación de la probeta al final del ensayo permite evaluar la resistencia a la deformación del metal de un material. Cuanto menos importante es la elongación, más importante es la resistencia a la deformación del metal del material.

25

En los presentes ejemplos, los ensayos de deformación del metal en temperatura se realizan con una carga de 2,16 kg a 140 °C y durante 24 horas, de acuerdo con la norma NF T51-103.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de gránulos de poliolefina post-reticulable de acuerdo con el que:

- 5
- en primer lugar, se injerta al menos una poliolefina (componente 1) con al menos un anhídrido insaturado (componente 2); y
 - a continuación se inserta la poliolefina injertada con anhídrido obtenida de este modo con al menos un silano hidrolizable (componente 5), comprendiendo dicho silano hidrolizable al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo funcional anhídrido de la poliolefina injertada con anhídrido;
- 10
- siendo la poliolefina (componente 1) elegida entre el grupo que comprende:
- los homopolímeros obtenidos a partir de una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHQ}$, en la que Q puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono;
 - los copolímeros aleatorios obtenidos a partir de al menos una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHQ}$, en la que Q puede ser un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 16 átomos de carbono;
- 15
- los copolímeros de alfa olefinas obtenidos a partir de al menos dos monómeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHQ}$ en la que Q puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 16 átomos de carbono,
 - los copolímeros obtenidos a partir de al menos un 60 % en peso, con respecto al peso de dicho copolímero, de al menos una alfa olefina, de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHQ}$ en la que Q es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 16 átomos de carbono, pudiendo ser el o los componentes minoritarios monómeros de propileno y/o de etileno.
- 20

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, *caracterizado* por que la poliolefina es un polipropileno homopolímero.

25

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, *caracterizado* por que el anhídrido insaturado es un anhídrido cíclico insaturado, de forma ventajosa un anhídrido maleico o itacónico.

30

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, *caracterizado* por que el anhídrido insaturado es un anhídrido maleico o itacónico.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, *caracterizado* por que los dos injertos se realizan en modo continuo.

35

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, *caracterizado* por que los dos injertos se realizan en una misma extrusora.

40

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, *caracterizado* por que el injerto de anhídrido insaturado se realiza en presencia de al menos un coagente de injerto (componente 3) y al menos un iniciador de radicales (componente 4).

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, *caracterizado* por que el silano hidrolizable es un silano hidrolizable con grupo funcional amina, de forma ventajosa un compuesto de silano de fórmula general $\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{OR}^2)_{(4-m)}$, en la que:

- 45
- R^1 es un grupo elegido entre el grupo que comprende cualquier grupo amino-alquilo lineal o ramificado que tiene al menos un grupo funcional amina primaria; una cadena del polímero de tipo polidimetilsiloxano (PDMS) que tiene al menos un grupo funcional amina primaria; una cadena de polímero que comprende al menos un heteroátomo, y que tiene además al menos un grupo funcional amina primaria; un grupo amino-alquilo cíclico que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo, y que tiene al menos un grupo funcional amina primaria,
- 50
- R^2 es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, preferentemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo, y m está comprendido entre 1 y 3.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, *caracterizado* por que la cantidad de anhídrido insaturado incorporado está comprendida entre 0,1 y 15 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

55

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, *caracterizado* por que la cantidad de silano hidrolizable incorporado está comprendida entre 0,2 partes y 20 partes en peso por cada 100 partes de poliolefina.

60

11. Gránulos de poliolefina post-reticulable susceptibles de obtención de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

65

12. Artículo moldeado susceptible de obtención a partir de los gránulos de acuerdo con la reivindicación 11 después de inyección de dichos gránulos y reticulación en atmósfera húmeda de la poliolefina injertada con anhídrido insaturado y silano hidrolizable.

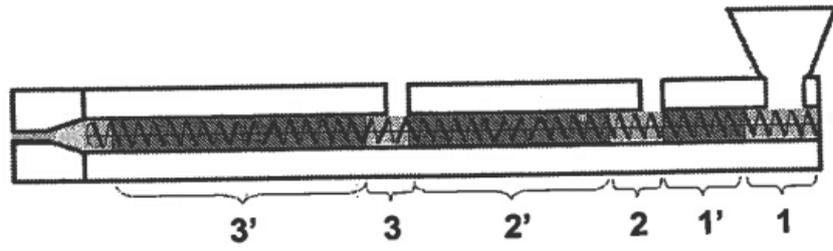


Figura 1

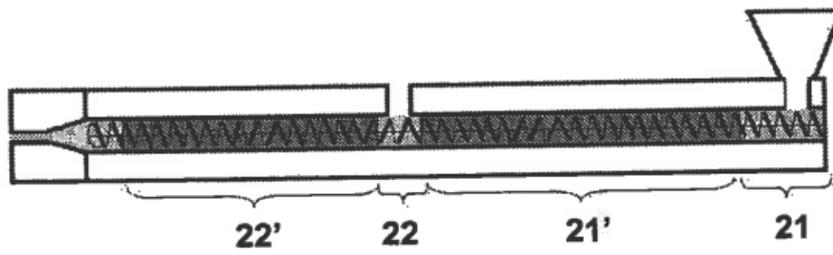


Figura 2

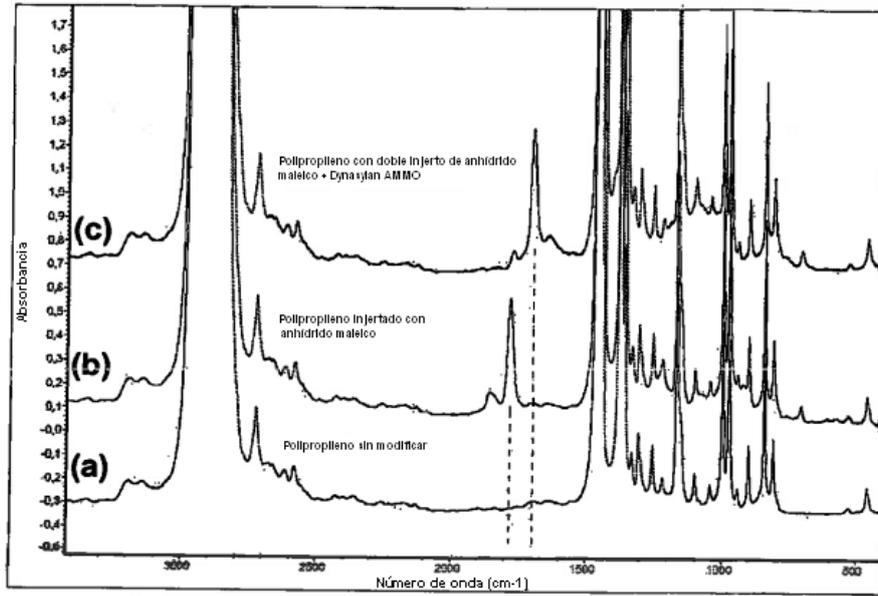


Figura 3

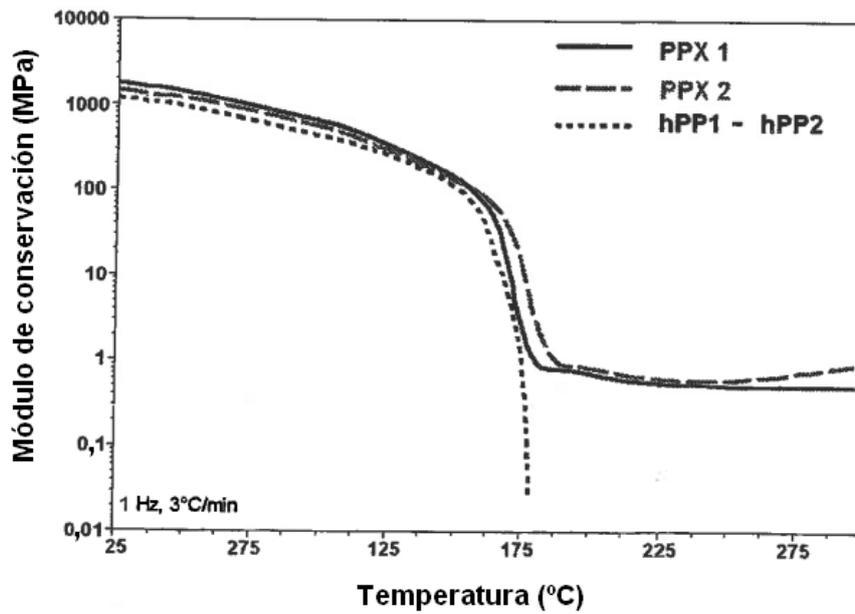


Figura 4

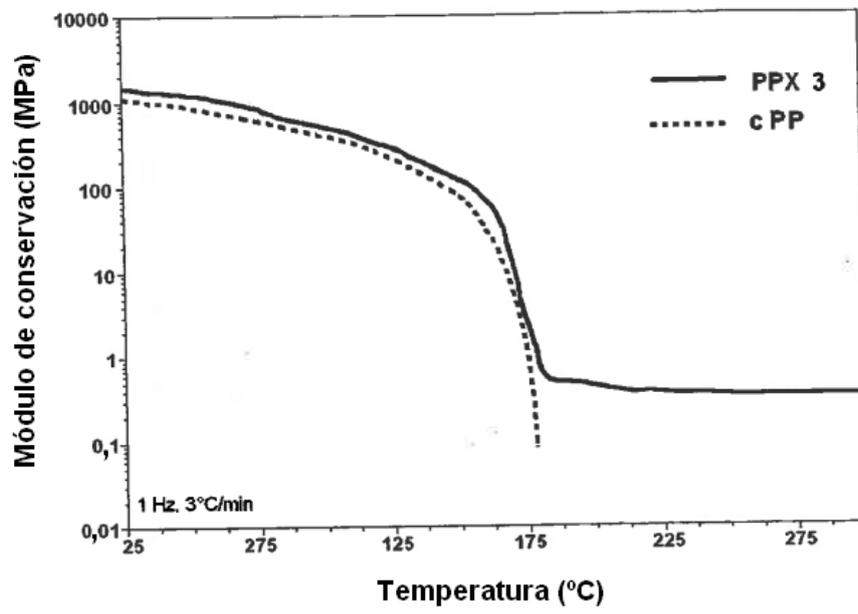


Figura 5