

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 773**

51 Int. Cl.:

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 255/08 (2006.01)

C08F 255/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2015 PCT/JP2015/075920**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16039461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2015 E 15840012 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3192821**

54 Título: **Partículas de poliolefina modificada y método de producción para las mismas**

30 Prioridad:

12.09.2014 JP 2014186135

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

12.05.2020

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**SHIGA, RYOHEI;
IKEDA, KEIICHI;
SUGIYAMA, KAZUTO;
ISAKI, TAKEHARU y
AOKI, MASAYOSHI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 759 773 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

Partículas de poliolefina modificada y método de producción para las mismas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a partículas de poliolefina modificada y a métodos para producir las mismas.

10 Técnica anterior

10 Las resinas de poliolefina tienen muchas propiedades excelentes tales como resistencia química y características mecánicas, pero tienen un inconveniente ya que los polímeros, debido a que no son polares, muestran una baja afinidad por sustancias polares. Un enfoque convencional que se usa para superar este inconveniente es modificar las poliolefinas injertando grupos polares derivados, por ejemplo, de ácidos carboxílicos orgánicos con un doble enlace carbono-carbono en las poliolefinas usando peróxidos orgánicos como iniciadores.

15 Algunos métodos de ejemplo que se han adoptado para tales modificaciones de poliolefinas son uno en el que se añade un modificador a una poliolefina y se modifica la poliolefina extruyéndose en un estado fundido a alta temperatura con alta cizalladura con el uso de un dispositivo tal como una prensa extrusora (el método en fundido), y uno en el que se disuelve una poliolefina en un disolvente y se añade un modificador a la disolución resultante para modificar la poliolefina (el método en disolución).

20 En el método en fundido, las poliolefinas, en particular, las que contienen átomos de carbono terciarios tales como polipropileno, polibuteno y polimetilpenteno, son propensas a descomponerse en los átomos de carbono terciarios. Dado que la modificación con un modificador tal como un ácido carboxílico orgánico que tiene un enlace carbono-carbono es una reacción de injerto, la reacción de descomposición se produce de manera más marcada cuando va a introducirse una gran cantidad de injerto en la poliolefina. Por tanto, el método en fundido se encuentra con una dificultad para cumplir tanto la cantidad de injerto como el peso molecular.

25 En principio, el método en disolución puede suprimir la reacción de descomposición estableciendo la temperatura de reacción por debajo del nivel usado en el método en fundido. Sin embargo, la viscosidad de disolución se aumenta generalmente tanto en tales condiciones de baja temperatura de reacción que se provocan problemas tales como agitación difícil. Por tanto, es difícil cumplir tanto la cantidad de injerto como el peso molecular, incluso mediante el método en disolución.

30 Entre los estudios sobre el cumplimiento tanto de la cantidad de injerto como del peso molecular, por ejemplo, el documento JP-A-2006-328388 (documento de patente 2) divulga un método en el que se mezclan entre sí un polipropileno isotáctico, un componente de ácido orgánico y un peróxido que incluye una estructura de peroxicarbonato en un disolvente orgánico mientras se realiza calentamiento para proporcionar un polipropileno modificado con ácido. Sin embargo, los polímeros modificados mediante este método no pueden alcanzar una resistencia suficiente cuando se forman para dar materiales compuestos con fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de celulosa, fibras vegetales o similares. Por tanto, todavía queda por mejorar el equilibrio entre la cantidad de injerto y el peso molecular.

35 Otro método conocido para potenciar adicionalmente el equilibrio entre la cantidad de injerto y el peso molecular es el método en fase sólida en el que un polímero de poliolefina se modifica a una temperatura que es menor que el punto de fusión del polímero. El método en fase sólida es ventajoso ya que la reacción de modificación no implica una fuerza de cizalladura para las cadenas molecular asociada con agitación y por consiguiente se evita la rotura de cadenas moleculares mediante cizalladura y puede reducirse de manera correspondiente la reducción del peso molecular.

40 Uno de los problemas de estos métodos de modificación conocidos, en particular el método en fase sólida, es que la reacción de injerto se produce localmente y el producto tiende a tener una calidad no uniforme y a contener gel. Otro problema es que, dependiendo del tipo de una poliolefina que va a modificarse, la reacción de injerto va acompañada en ocasiones por reacción de reticulación. La gelación mediante la reacción de reticulación o similar de poliolefinas modificadas obtenidas mediante los métodos conocidos da como resultado problemas tales como ojos de pez en películas. Además, materiales compuestos de tales polímeros con fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de celulosa, fibras vegetales o similares presentan una escasa resistencia.

45 Con respecto al método en disolución, algunos estudios se centran en disolventes usados para la reacción de modificación e intentan resolver los problemas anteriormente descritos usando un disolvente del que se han limpiado impurezas específicas. Por ejemplo, el documento JP-A-2010-18750 (documento de patente 1) divulga un método para producir una poliolefina con injerto de ácido carboxílico insaturado con bajo contenido en gel y poca coloración. En el método divulgado, se injerta un ácido carboxílico insaturado en una poliolefina en 1,1,2-tricloroetano purificado como disolvente del que se han limpiado compuestos de alcohol y/o compuestos epoxídicos, a una temperatura de reacción de 40 a 130°C y una presión de reacción de no más de 1 MPa. El documento de patente 1 también divulga

que una poliolefina con injerto de ácido carboxílico insaturado obtenida mediante tal método de producción contiene un gel que es insoluble en xileno a 140°C, pero el contenido de tal gel es de tan sólo menos del 0,02% en peso, y además divulga que la cantidad de injerto mediante el ácido carboxílico insaturado es del 0,1 al 10% en peso.

5 El documento EP 3 109 264 A1 se refiere a un copolímero de propileno- α -olefina modificado por injerto (A) que se obtiene injertando mediante reacción un monómero polar en un copolímero de propileno- α -olefina (a) que incluye del 50 al 90% en moles de unidades estructurales derivadas de propileno (C3) y del 10 al 50% en moles de 4-8 unidades estructurales derivadas de α -olefina (C α) (en el que el total de las unidades estructurales C3 y C α es del 100% en moles), y cumple los siguientes requisitos (i) a (iv) al mismo tiempo: (i) la cantidad del monómero polar
10 injertado es del 0,4 al 1,5% en peso, (ii) el contenido del monómero polar es de no más de 1000 ppm, (iii) el contenido de un gel insoluble en xileno a 140°C es de no más del 2,5% en peso, y (iv) el contenido de un compuesto de hidrocarburo volátil es de no más de 10 ppm.

15 El documento WO 2010/119480 A1 se refiere a un polipropileno modificado con anhídrido maleico en el que la cantidad de anhídrido maleico injertado es del 1,8-2,5% en masa y la velocidad de flujo del fundido (MFR) es mayor de 500 g/10 minutos y no más de 800 g/10 minutos, y una composición de resina de poliolefina reforzada con carga que contiene dicho polipropileno modificado con anhídrido maleico.

20 El documento JP 2008-163289 A se refiere a un procedimiento para la fabricación de una dispersión de resina acuosa que contiene una poliolefina modificada y agua que implica una etapa de dispersión en la que (a1) un disolvente con una solubilidad en agua de menos del 1,0% en peso a 20°C se añade a la disolución de la poliolefina modificada en (a2) un disolvente con una solubilidad en agua del 1,0% en peso o más a 20°C para producir la poliolefina dispersada y una etapa de evaporación en la que se eliminan por evaporación el disolvente (a1) y el disolvente (a2).

25 El documento JP 2000-345098 A se refiere a un elastómero de propileno que comprende el 50-95% en moles de unidades de propileno y el 5-50% en moles de unidades de 1-buteno y tiene una viscosidad intrínseca (medida en decalina a 135°C) de 0,1-12 dl/g, una distribución de peso molecular Mw/Mn (medida mediante cromatografía de permeación en gel) de 3 o inferior, y un parámetro B (una aleatoriedad de distribución de cadena de comonómero) de 1,0-1,5. Se injerta un monómero polar en una cantidad del 0,1-15% en peso en el elastómero de propileno. Se usan preferiblemente ácidos carboxílicos insaturados y sus anhídridos como monómero polar.

30 El documento JP H07 118488 A se refiere a una composición compuesta por (A) un copolímero de bloque de propileno-etileno que tiene una velocidad de flujo del fundido de 20-100 g/10 min y que contiene el 85-95% en peso de un bloque de polipropileno cristalino que tiene una velocidad de flujo del fundido de 50-200 g/10 min y el 5-15% en peso de un bloque de copolímero al azar de propileno-etileno que tiene un contenido en etileno del 20-50% en peso, (B) un caucho de copolímero de etileno- α -olefina que tiene una viscosidad de Mooney de 10-60 y un contenido en etileno del 60-95% en moles, (C) un polímero de propileno modificado por injerto con injerto del 0,5-5% en peso de ácido maleico y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,2-0,5 dl/g, (D) un polímero de dieno conjugado que tiene
40 OH en el extremo terminal y que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000-8.000 y (E) un filtro inorgánico que tiene un área de superficie específica de ≥ 30.000 cm²/g y un diámetro de partícula promedio de 0,8-2,5 μ m, etc.

45 El documento JP S59-120644 A se refiere a una composición que comprende 20-0,01 partes en peso de poli-4-metil-1-penteno modificado por injerto (A) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,3-10 dl/g, una distribución de PM de preferiblemente 1-8, un punto de fusión de 170-245°C, un grado de cristalinidad del 1-45% y en la que la cantidad de una unidad de componente de ácido (anhídrido) carboxílico insaturado injertado tal como ácido acrílico, ácido fumárico, anhídrido maleico, etc., es del 0,5-15% en peso, se combina con el 80-99,99% en peso de poli-4-metil-1-penteno (B). Se combinan 1-300 partes en peso de fibra de vidrio con 100 partes en peso de mezcla de
50 componentes A y B para obtener una composición de poli-4-metil-1-penteno reforzada con fibra de vidrio.

55 El documento JP 2007-126561 A se refiere a una composición de precursor reactivo que contiene un polímero de olefina [a] y un copolímero de olefina [b], en la que el polímero de olefina [a] se obtiene polimerizando al menos un monómero elegido de etileno y α -olefinas 3-28C, y el copolímero de olefina [b] se obtiene copolimerizando al menos un monómero elegido de etileno y α -olefinas 3-28C y un monómero polifuncional. La composición de precursor reactivo cumple (1) un porcentaje en masa del polímero de olefina [a] con respecto a la masa total del polímero de olefina [a] y el copolímero de olefina [b] del 5-95% en masa, (2) una viscosidad limitante [η] determinada en decalina a 135°C de 0,01-10 dl/g y (3) un componente insoluble en paraxileno caliente de $\leq 1\%$ en masa. La composición reaccionada modificada se obtiene modificando la misma.

60 El documento JP 2009-040975 A se refiere a una poliolefina con injerto de ácido carboxílico insaturado que no contiene ningún gel insoluble en xileno calentado a 140°C y que tiene una cantidad injertada del ácido carboxílico insaturado del 0,1-10% en peso. También se proporciona el método de fabricación de la poliolefina con injerto.

65 **Lista de referencias**

Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: documento JP-A-2010-18750

Documento de patente 2: documento JP-A-2006-328388

Sumario de invención**Problema técnico**

El método descrito en el documento de patente 1 es el método en disolución y, tal como se mencionó anteriormente en el presente documento, queda posibilidad de mejora del equilibrio entre la cantidad de injerto y el peso molecular. Además, el método implica una etapa de purificación adicional para eliminar compuestos de alcohol y/o compuestos epoxídicos, que son impurezas en 1, 1,2-tricloroetano, a partir de 1,1,2-tricloroetano usado como disolvente antes de la reacción de injerto, lo cual no es preferible desde un punto de vista económico. Además, las partículas que se obtienen tienen generalmente un tamaño de partícula de 0,1 mm o menos y mostrarán una escasa capacidad de manipulación y maleabilidad cuando se conforman o se mezclan con diversas resinas.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar partículas de poliolefina modificada que tengan una cantidad de injerto satisfactoria y un peso molecular suficiente, estén sustancialmente libres de geles y muestren una capacidad de manipulación y maleabilidad excelentes cuando se conformen o se mezclen con diversas resinas.

Solución al problema

Los presentes inventores llevaron a cabo extensos estudios a la vista de las circunstancias comentadas anteriormente y, como resultado, han completado la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere a los siguientes puntos [1] a [25].

[1] Partículas de poliolefina modificada obtenidas injertando un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C₂₋₁₈ y que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C, seleccionándose el polímero del grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno, copolímero al azar de propileno-etileno-buteno, homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero al azar de buteno-etileno-propileno, homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y propileno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexeno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y octadeceno-1, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1, y cumpliendo las partículas de poliolefina modificada los siguientes requisitos (1) a (3):

(1) La cantidad de injerto x mediante el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula es de no menos del 0,5% en peso y no más del 20% en peso.

(2) La cantidad de injerto x (% en peso) mediante el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) medida en decalina a 135°C cumplen la relación:

$$\log_{10}[\eta] \geq 0,1 - 0,15x.$$

(3) Las partículas de poliolefina modificada tienen un contenido en gel de menos del 1% en peso.

En este caso, el contenido en gel se determina colocando aproximadamente 0,3 g de las partículas de poliolefina modificada en un calibrador de metal de 330 de malla, añadiendo 100 ml de xileno a las partículas de poliolefina modificada en el calibrador, calentando la mezcla a reflujo durante 2 horas, y calculando una razón del peso de componentes sin disolver retenidos en el calibrador de metal con respecto al peso del conjunto de las partículas de poliolefina modificada, y se obtiene como razón.

[2] Un método para producir las partículas de poliolefina modificada según el punto [1], que incluye:

impregnar partículas de un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C₂₋₁₈ y que tiene un punto de fusión (Tf) de no menos de 50°C y de menos de 250°C con una disolución que incluye:

(a) un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula,

- (b) un peróxido orgánico y
- (c) un disolvente orgánico, y
- 5 hacer reaccionar las partículas con la disolución a una temperatura inferior a $(T_f - 10)^\circ\text{C}$,
siendo el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) de 1 a 20;
- 10 en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en
- homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno,
copolímero al azar de propileno-etileno-buteno,
- 15 homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero
al azar de buteno-etileno-propileno,
- homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y propileno, copolímero al azar de 4-
20 metilpenteno-1 y hexeno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de 4-
metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-
metilpenteno-1 y octadeceno-1, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1.
- [3] El método según el punto [2], en el que el polímero según el punto [2] es un homopolímero de propileno, y
- 25 el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) es de 1,5 a 10.
- [4] El método según el punto [2], en el que el polímero según el punto [2] es un copolímero al azar basado en
propileno, y
- 30 el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) es de 3 a 10.
- [5] El método según el punto [4], en el que el contenido de propileno en el copolímero al azar es de no menos del
70% en moles y de menos del 99,9% en moles.
- 35 [6] El método según el punto [5], en el que el copolímero al azar es un copolímero al azar que incluye al menos un
comonomero seleccionado de etileno y buteno.
- [7] El método según el punto [2], en el que el polímero según el punto [2] es un copolímero al azar u homopolímero
40 basado en 4-metilpenteno-1, y
- el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) es de 4 a 15.
- [8] El método según el punto [7], en el que el contenido de 4-metilpenteno-1 en el copolímero al azar o el
45 homopolímero es de no menos del 80% en moles.
- [9] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [1], que tienen un tamaño de partícula promedio de
0,2 mm a 10 mm.
- [10] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [1], que tienen un tamaño de partícula promedio de
50 0,2 mm a 2,5 mm.
- [11] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [1], en las que el contenido en gel es de no menos del
0,00003% en peso.
- 55 [12] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [11], en las que el polímero es un polímero de una α -
olefina excepto un homopolímero de propileno, y el contenido en gel es de no menos del 0,00003% en peso.
- [13] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [10], en las que la superficie de las partículas, cuando se
60 observa en un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 10000 veces, tiene una región de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$
que contiene de 5 a 400 orificios que tienen un tamaño de $0,05\ \mu\text{m}$ a $0,2\ \mu\text{m}$.
- [14] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [13], en las que cuando se observa la superficie de las
partículas en un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 10000 veces con respecto a tres porciones
65 seleccionadas al azar de la superficie en un campo de visión de $13\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, una o dos o más de las tres
porciones de la superficie de partícula tienen una región de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ que contiene de 10 a 400 orificios que

tienen un tamaño de 0,05 μm a 0,2 μm .

[15] Las partículas de poliolefina modificada según cualquiera de los puntos [1] y [9] a [14], en las que las partículas de poliolefina modificada, cuando se calientan a 190°C durante 30 minutos, generan un gas que contiene un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos en una cantidad de no menos de 1 μg y no más de 10000 μg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada según se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza.

[16] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [15], en las que en el gas generado calentando las partículas de poliolefina modificada a 190°C durante 30 minutos, el contenido, medido mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza, de un alcohol alifático con un peso molecular de 110 o menos es de no menos de 1 μg y no más de 10000 μg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada.

[17] Las partículas de poliolefina modificada según cualquiera de los puntos [1] y [9] a [14], en las que las partículas de poliolefina modificada, cuando se calientan a 190°C durante 30 minutos, generan un gas que contiene un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos cada en una cantidad de no menos de 1 μg y no más de 10000 μg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada según se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza.

[18] Las partículas de poliolefina modificada según cualquiera de los puntos [1], [9] a [14] y [16], en las que el injerto se realiza injertando mediante reacción el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales, y

el iniciador de radicales es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido.

[19] Las partículas de poliolefina modificada según el punto [18], en las que el peso molecular del resto de radical alcoxilo alifático es de no más de 110.

[20] Las partículas de poliolefina modificada según cualquiera de los puntos [1], [9] a [14] y [17], en las que el injerto se realiza injertando mediante reacción el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales, y

el iniciador de radicales es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes del peróxido.

[21] El método según el punto [2], en el que las partículas del polímero tienen un tamaño de partícula promedio de 0,2 mm a 10 mm.

[22] El método según el punto [2], en el que las partículas del polímero tienen un tamaño de partícula promedio de 0,2 mm a 2,5 mm.

[23] El método según cualquiera de los puntos [2], [21] y [22], en el que el peróxido orgánico es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido.

[24] El método según el punto [23], en el que el peso molecular del resto de radical alcoxilo alifático es de no más de 110.

[25] El método según cualquiera de los puntos [2], [21] y [22], en el que el peróxido orgánico es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes del peróxido.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, pueden obtenerse partículas de poliolefina modificada que tienen un bajo contenido en gel y un tamaño de partícula apropiado. Las partículas muestran capacidad de manipulación y maleabilidad excelentes cuando se conforman o se mezclan con diversas resinas, y se espera que superen problemas tales como la aparición de ojos de pez cuando se forman las partículas para dar películas.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de la superficie de una partícula de polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenida en el ejemplo 1.

Descripción de realizaciones

A continuación en el presente documento se describirá en detalle la presente invención.

5

(Partículas de poliolefina modificada)

Las partículas según la presente invención incluyen una poliolefina modificada obtenida injertando un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C. El polímero se selecciona del grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno, copolímero al azar de propileno-etileno-buteno, homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero al azar de buteno-etileno-propileno, homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y octadeceno-1, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1, y las partículas de poliolefina modificada cumplen los siguientes requisitos (1) a (3):

20

(1) La cantidad de injerto mediante el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula es de no menos del 0,5% en peso.

25

(2) La cantidad de injerto x (% en peso) mediante el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) medida en decalina a 135°C cumplen la relación:

$$\log_{10}[\eta] \geq 0,1 - 0,15x.$$

30

(3) Las partículas de poliolefina modificada tienen un contenido en gel de menos del 1% en peso.

Polímeros (resinas de poliolefina) que incluyen una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tienen punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C

35

El polímero usado en la invención como polímero de base que constituye partículas de poliolefina modificada es uno que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C. En una realización a modo de ejemplo de la invención, un polímero usado de manera adecuada es uno que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 240°C. Sin embargo, esta preferencia no elimina el uso de un polímero con un punto de fusión de 240°C o superior en la invención como polímero cuyo punto de fusión es de no menos de 50°C y de menos de 250°C.

40

Los polímeros en la invención que incluyen una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tienen un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C incluyen homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno, copolímero al azar de propileno-etileno-buteno,

45

homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero al azar de buteno-etileno-propileno,

50

homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y propileno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexeno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y octadeceno-1, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1.

55

De estos, desde el punto de vista del equilibrio entre resistencia al calor y características mecánicas, son preferibles polímeros basados en propileno y copolímeros basados en 4-metilpenteno-1, y son particularmente preferibles homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímero al azar, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1.

60

En un copolímero al azar basado en propileno, por ejemplo, copolímero al azar de propileno-etileno, el contenido en propileno es de no menos del 70% en moles y de menos del 99,9% en moles, preferiblemente no menos del 80% en moles y de menos del 99,5% en moles, y más preferiblemente no menos del 90% en moles y de menos del 99% en moles.

65

En un copolímero al azar u homopolímero basado en 4-metilpenteno-1, el contenido de 4-metilpenteno-1 es de no

menos del 80% en moles, preferiblemente no menos del 85% en moles y de menos del 99,5% en moles, y más preferiblemente no menos del 90% en moles y de menos del 99% en moles.

5 A continuación en el presente documento en la memoria descriptiva, los polímeros que incluyen una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tienen un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C también se denominarán “resinas de poliolefina” o simplemente “poliolefinas”. Además, las partículas que incluyen el polímero se denominarán algunas veces simplemente “partículas de poliolefina”.

10 Las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden contener cualquier material adicional conocido además de la resina de poliolefina siempre que las propiedades que son características de las partículas no se vean alteradas. En este caso, la cantidad de tales materiales conocidos es habitualmente de no más del 20% en peso, y preferiblemente no más del 10% en peso con respecto a la resina de poliolefina. En una realización habitual, las partículas de poliolefina modificada de la invención están compuestas únicamente por la resina de poliolefina.

15 En la memoria descriptiva, el término “polímeros” se usa algunas veces como concepto simple y genérico que significa homopolímeros y copolímeros.

Monómeros que tienen grupo etilénicamente insaturado y grupo funcional polar en la misma molécula

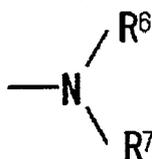
20 Las partículas de poliolefina modificada de la invención incluyen un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y este monómero está presente como injertos en la resina de poliolefina. Específicamente, las partículas de poliolefina modificada de la invención tienen una estructura en la que unidades de repetición derivadas de un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, se introducen en las cadenas de poliolefina que forman la resina de poliolefina.

25 Los ejemplos de los monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula que pueden injertarse en las partículas de poliolefina modificada de la invención incluyen compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo hidroxilo, compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo amino, compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi, compuestos de vinilo aromáticos que contienen nitrógeno, compuestos etilénicamente insaturados que contienen estructura de lactama, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos, compuestos de éster vinílico, compuestos insaturados que contienen grupo nitrilo, cloruro de vinilo y compuestos de vinil-silano. Estos monómeros pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más en combinación.

30 De los monómeros anteriores, ejemplos específicos de los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo hidroxilo incluyen ésteres de (met)acrilato tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-3-propilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxi-propilo, (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxi-3-propilo, mono(met)acrilato de glicerol, mono(met)acrilato de pentaeritritol, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, mono(met)acrilato de tetrametiletano, mono(met)acrilato de butanodiol, mono(met)acrilato de polietilenglicol y acrilato de 2-(6-hidroxihexanilo)etilo; 10-undecen-1-ol, 1-octen-3-ol, 2-metanolnorborno, hidroxiestireno, hidroxietil vinil éter, hidroxibutil vinil éter, N-metilacrilamida, fosfato ácido de 2-(met)acrilolioxietilo, monoalil éter de glicerol, alcohol alílico, aliloxietanol, 2-buteno-1,4-diol y monoalcohol de glicerol. De estos, son preferibles (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxi-3-propilo.

45 Los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo amino son compuestos que tienen un doble enlace etilénico y un grupo amino. Los ejemplos de tales compuestos incluyen monómeros de vinilo que tienen al menos un grupo amino o grupo amino sustituido representados por la siguiente fórmula.

50 [Fórmula química 1]



55 En la fórmula anterior, R^6 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y R^7 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12, o preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 12, o preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono. El grupo alquilo o el grupo cicloalquilo puede tener además un sustituyente.

60 Los ejemplos específicos de tales compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo amino incluyen derivados de éster de acrilato o metacrilato de alquilo tales como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de propilaminoetilo, metacrilato 2-(dimetilamino)etilo, (met)acrilato de aminopropilo, metacrilato de fenilaminoetilo y metacrilato de ciclohexilaminoetilo; derivados de vinilamina tales como N-vinildietilamina y N-acetilvinilamina;

derivados de alilamina tales como alilamina, metacrilamina y N-metil(met)acrilamina; derivados de acrilamida tales como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida y N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida; aminoestirenos tales como p-aminoestireno; 6-aminohexilsuccinimida y 2-aminoetilsuccinimida. De estos, son preferibles (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de propilaminoetilo, (met)acrilamida y N,N-dimetil(met)acrilamida.

Los compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi son monómeros que tienen un enlace insaturado polimerizable y al menos uno o más grupos epoxi en la molécula. Los ejemplos específicos de tales compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, ésteres mono y diglicídlicos de ácido maleico, ésteres mono y diglicídlicos de ácido fumárico, éster glicídlico de ácido crotónico, ésteres mono y diglicídlicos de ácido tetrahidrofáltico, ésteres mono y glicídlicos de ácido itacónico, ésteres mono y diglicídlicos de ácido butenotricarboxílico, ésteres mono y diglicídlicos de ácido citracónico, ésteres mono y diglicídlicos de ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico (nadic acid™), ésteres mono y diglicídlicos de ácido end-cis-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2-metil-2,3-dicarboxílico (methylnadic acid™), y ésteres mono y glicídlicos de ácido alilsuccínico, ésteres mono y alquilglicídlicos de ácidos dicarboxílicos (número de átomos de carbono en el grupo alquilo en el monoéster glicídlico: de 1 a 12), ésteres alquilglicídlicos de ácido p-estirenocarboxílico, alil glicidil éter, 2-metilalil glicidil éter, estireno-p-glicidil éter, 3,4-epoxi-1-buteno, 3,4-epoxi-3-metil-1-buteno, 3,4-epoxi-1-penteno, 3,4-epoxi-3-metil-1-penteno, 5,6-epoxi-1-hexeno y monóxido de vinilciclohexeno. De estos, son preferibles (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter.

Los ejemplos específicos de los compuestos de vinilo aromáticos que contienen nitrógeno incluyen 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 2-isopropenilpiridina, 2-vinilquinolina, 3-vinilisquinolina y N-vinilcarbazol.

Los ejemplos específicos de los compuestos etilénicamente insaturados que contienen estructura de lactama incluyen N-vinilpirrolidona.

Los ejemplos específicos de los ácidos carboxílicos insaturados incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, nadic acid, ácido fumárico, ácido tetrahidrofáltico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido norbornenodicarboxílico y ácido biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico.

Los ejemplos de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados incluyen los derivados que tienen una estructura -C(=O)-X (X es un átomo seleccionado de elementos de los grupos 15 a 17) tales como anhídridos de ácido, haluros de ácido, amidas, imidas y ésteres de los ácidos carboxílicos insaturados anteriores. Los ejemplos específicos incluyen cloruro de malenilo, malenilimida, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidrofáltico, anhídrido biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico, maleato de dimetilo, maleato de monometilo, maleato de dietilo, fumarato de dietilo, itaconato de dimetilo, citraconato de dietilo, tetrahidrofalato de dimetilo, biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5,6-dicarboxilato de dimetilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, cloruro de acrilóilo, acrilamida, acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de glicidilo, acrilato de aminoetilo, acrilato de aminopropilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, cloruro de metacrilóilo, metacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de aminoetilo, metacrilato de aminopropilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

De los ácidos carboxílicos insaturados y derivados de los mismos anteriores, son monómeros preferidos ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilamida, metacrilamida, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de aminopropilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo. De estos monómeros preferidos, son particularmente preferibles ácido (met)acrílico, anhídrido maleico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo.

Los ejemplos de los compuestos de éster vinílico incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, isobutilato de vinilo, pivalato de vinilo, caproato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, p-(t-butil)benzoato de vinilo, salicilato de vinilo y ciclohexanocarboxilato de vinilo.

Los ejemplos de los compuestos insaturados que contienen grupo nitrilo incluyen (met)acrilonitrilo, fumaronitrilo, cianuro de alilo y acrilato de cianoetilo. De estos, es preferible (met)acrilonitrilo.

Además de los compuestos descritos anteriormente, también se usan de manera adecuada compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupo epoxi tales como alil glicidil éter, y compuestos de vinil-silano.

A continuación en el presente documento en la memoria descriptiva, los monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula también se denominan simplemente "monómeros de injerto".

En la resina de poliolefina modificada con injerto que forma las partículas de poliolefina modificada de la invención, el contenido (x) del monómero injertado que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula es de no menos del 0,5% en peso, preferiblemente no menos del 1,0% en peso, más preferiblemente no menos del 1,4% en peso, todavía más preferiblemente no menos del 2,0% en peso, y lo más preferiblemente no menos del 2,4% en peso. La determinación en cuanto a si el contenido es de no menos del límite inferior puede realizarse redondeando el valor al primer lugar decimal. En la invención, este contenido también se denomina cantidad de injerto o valor M. Aunque no hay un límite superior sobre la cantidad del monómero injertado que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, es preferible que el contenido no supere el 20% en peso porque si el contenido es de más del 20% en peso, la compatibilidad de la resina modificada con una poliolefina nativa tiende generalmente a deteriorarse. Es más preferible que el contenido no supere el 8% en peso.

En el caso en el que se usan dos o más clases de "monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula", es preferible que el contenido total de los monómeros sea de no menos del 1,0% en peso. Más preferiblemente, el contenido total está en el intervalo preferido anterior.

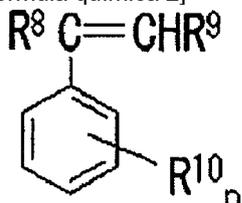
Monómeros adicionales

Las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden ser tales que la resina de poliolefina se injerta con un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y además con un monómero (a continuación en el presente documento "monómero adicional") que tiene un grupo etilénicamente insaturado y no pertenece a los "monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula". En este caso, las partículas de poliolefina modificada de la invención tienen una estructura en la que se introducen unidades de repetición derivadas de un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y unidades de repetición derivadas de un "monómero adicional" en las cadenas de poliolefina que forman la resina de poliolefina.

Los ejemplos de los "monómeros adicionales" que pueden injertarse adicionalmente de manera opcional en las partículas de poliolefina modificada de la invención incluyen compuestos de vinilo aromáticos excepto los "compuestos de vinilo aromáticos que contienen nitrógeno" anteriormente mencionados.

Los ejemplos de los compuestos de vinilo aromáticos excepto los "compuestos de vinilo aromáticos que contienen nitrógeno" anteriormente mencionados incluyen los compuestos representados por la siguiente fórmula:

[Fórmula química 2]



En la fórmula anterior, R^8 y R^9 , que pueden ser iguales o diferentes uno de otro, son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, incluyendo los ejemplos específicos grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo y grupo isopropilo, R^{10} , independientemente en cada caso, es un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un átomo de halógeno, incluyendo los ejemplos específicos grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo, y n es habitualmente un número entero de 0 a 5, y preferiblemente de 1 a 5.

Los ejemplos específicos de tales compuestos de vinilo aromáticos incluyen estireno, α -metilestireno, o-metilestireno, p-metilestireno, m-metilestireno, p-cloroestireno, m-cloroestireno y p-clorometilestireno, siendo estireno particularmente preferible.

Propiedades y características de partículas de poliolefina modificada

Las partículas de poliolefina modificada de la invención tienen un peso molecular relativamente grande aunque la cantidad de injerto mediante el monómero de injerto sea grande. Específicamente, el contenido (x) del monómero injertado que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C, siendo las unidades de x y $[\eta]$ el % en peso y dl/g, respectivamente, cumplen la relación:

$$\log_{10}[\eta] \geq 0,1 - 0,15x,$$

preferiblemente cumplen

$\log_{10}[\eta] \geq 0,15 - 0,15x$, y

más preferiblemente cumplen

$\log_{10}[\eta] \geq 0,2 - 0,15x$.

Dicho de otro modo, el valor de $(\log_{10}[\eta] + 0,15x)$ es de no menos de 0,1, preferiblemente no menos de 0,15, y más preferiblemente no menos de 0,2.

Tal como ya se mencionó, las resinas de poliolefina son polímeros no polares y generalmente tienen un inconveniente ya que su afinidad por sustancias polares es baja. Modificando una resina de este tipo para que cumpla la relación anterior entre el contenido (x) de un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C, las partículas de poliolefina modificada pueden alcanzar una mejora de la afinidad por sustancias polares al tiempo que conservan características mecánicas de la resina de poliolefina.

Aunque el límite superior del valor de $[\eta]$ no está limitado, es preferible que $[\eta] \leq 1,5$ dl/g.

En este caso, si una poliolefina modificada cumple la relación anterior entre el contenido de un monómero injertado y la viscosidad intrínseca varía dependiendo de cómo se modifica la poliolefina. Por ejemplo, en el método en fundido convencional en el que se añade un modificador a una poliolefina y se modifica la poliolefina extruyéndose en un estado fundido a alta temperatura con alta cizalladura con el uso de un dispositivo tal como una prensa extrusora, aumentar el contenido del monómero introducido mediante injerto tiende a dar como resultado una disminución del peso molecular de la poliolefina modificada resultante. Por tanto, es probablemente difícil que una poliolefina modificada obtenida mediante el método en fundido cumpla la relación anterior. En el caso del método en fase sólida en un polímero de poliolefina particulado se modifica a una temperatura que es de no más que el punto de fusión del polímero de poliolefina, una regla empírica establece que la poliolefina modificada resultante tiende a conservar un alto peso molecular aunque se introduzca una cantidad aumentada de un monómero mediante injerto. Por tanto, las partículas de poliolefina modificada obtenidas mediante el método en fase sólida tienden a ser capaces de cumplir la relación anterior.

Las partículas de poliolefina modificada de la invención tienen un contenido en gel de menos del 1% en peso, preferiblemente no más del 0,6% en peso, y más preferiblemente no más del 0,3% en peso. El límite inferior del contenido en gel es habitualmente del 0,0% en peso o superior, preferiblemente el 0,00003% en peso o superior, y más preferiblemente el 0,03% en peso o superior.

En la resina de poliolefina modificada con injerto que forma las partículas de poliolefina modificada de la invención, tal como se describió anteriormente, el contenido en gel necesita ser de menos del 1% en peso, y es preferiblemente de no más del 0,6% en peso, y más preferiblemente no más del 0,3% en peso. Este contenido en gel garantiza que la resina modificada puede dar películas con buen aspecto libres de defectos tales como ojos de pez. Para determinados polímeros de α -olefina, en particular aquellos excepto homopolímero de propileno, el contenido en gel es preferiblemente de no menos del 0,00003% en peso, y más preferiblemente no menos del 0,03% en peso. Resulta esencialmente ideal que el contenido en gel sea de 0. Desde este punto de vista, es preferible en la invención que el contenido en gel se controle a no más del 0,00003% en peso. Este contenido en gel puede lograrse aumentando la razón molar del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula hasta un valor alto, por ejemplo, no menos de 20 con respecto al peróxido orgánico. A su vez, el aumento de esta molar razón aumenta la probabilidad de la homopolimerización del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula. Además, tal homopolimerización tiende algunas veces a dar como resultado la aparición simultánea de otros problemas tales como que se injerte menos monómero en el polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tienen un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C. El intervalo preferido anterior del contenido en gel, en particular para aquellos polímeros de α -olefina excepto homopolímero de propileno, se adopta a la luz de estos aspectos.

La resina de poliolefina modificada con injerto descrita anteriormente, cuando se usa en materiales compuestos tales como materiales reforzados con fibra de carbono, puede dar materiales compuestos que tienen una resistencia mecánica excelente gracias a contener pocos defectos que pueden servir como orígenes de ruptura.

En este caso, el contenido en gel en la presente invención se determina colocando aproximadamente 0,3 g de las partículas de poliolefina modificada en un calibrador de metal de 330 de malla (abertura de 45 μ m), añadiendo 100 ml de xileno a las partículas de poliolefina modificada en el calibrador, calentando la mezcla a reflujo durante 2 horas, y calculando la razón del peso de componentes sin disolver retenidos en el calibrador de metal con respecto al peso del conjunto de las partículas de poliolefina modificada, y se refiere a tal razón.

Cuando el polímero es un copolímero al azar de propileno-etileno o un homopolímero o copolímero basado en 4-metilpenteno-1, las partículas de poliolefina modificada de la invención cumplen preferiblemente la relación:

$$|\eta^*|_{0,1} \div |\eta^*|_{10} \leq 1 + 0,07 \times [\log_{10}\{|\eta^*|_1\}]^{3,4},$$

5

o más preferiblemente cumplen la relación:

$$|\eta^*|_{0,1} \div |\eta^*|_{10} \leq 1 + 0,05 \times [\log_{10}\{|\eta^*|_1\}]^{3,5},$$

10 en las que $|\eta^*|_{0,1}$ (Pa·s), $|\eta^*|_1$ (Pa·s) y $|\eta^*|_{10}$ (Pa·s) son las viscosidades complejas de las partículas de poliolefina modificada medidas a una temperatura en el intervalo de desde el punto de fusión del polímero (Tf) + 20°C hasta Tf + 30°C a una frecuencia angular $\omega = 0,1$ rad/s, una frecuencia angular $\omega = 1$ rad/s, y una frecuencia angular $\omega = 10$ rad/s, respectivamente, con el uso de un reómetro rotatorio. El cumplimiento de la relación anterior por el valor de $|\eta^*|_{0,1} \div |\eta^*|_{10}$ significa que la cantidad de ramificaciones de cadena larga es pequeña y la fracción de gel es
15 generalmente de menos del 1% en peso.

Además, las partículas de poliolefina modificada de la invención tienen habitualmente un tamaño de partícula promedio de no menos de 0,2 μm y no más de 10 μm , preferiblemente no menos de 0,2 μm y no más de 2,5 μm , más preferiblemente no menos de 0,3 μm y no más de 1,5 μm , y todavía más preferiblemente no menos de 0,3 μm y no más de 0,7 μm . En la invención, el tamaño de partícula promedio significa el tamaño de partícula promedio medido mediante un método de dispersión y difracción por láser (cuando el tamaño de partícula promedio es de menos de 1 μm) o mediante un método de clasificación por tamiz (cuando el tamaño de partícula promedio es de 1 μm o superior). Las partículas de poliolefina modificada de la invención, gracias a tener el tamaño de partícula promedio anterior, alcanzan una buena capacidad de manipulación y maleabilidad cuando se conforman o se mezclan con diversas resinas.
20
25

En este caso, los presentes inventores han encontrado que la superficie de partículas de poliolefina modificada obtenidas mediante el método en fase sólida convencional tiene irregularidades pero es densa y sin ningún orificio. En el caso en el que la superficie de partículas de poliolefina modificada es densa y sin ningún orificio, hay un riesgo de que, por ejemplo, aditivos conocidos para conferir propiedades físicas o propiedades químicas a las partículas, por ejemplo, agentes de formación de complejo, tensioactivos y antioxidantes que tienen diversos grupos funcionales, no puedan introducirse (adsorberse) de manera suficientemente eficaz como para dar lugar a propiedades físicas o químicas. Por ejemplo, tal densidad de la superficie de partículas hará difícil potenciar la estabilidad en almacenamiento mediante la introducción de un estabilizador. Cuando, como ejemplo, debe introducirse un antioxidante en partículas de poliolefina modificada para potenciar la estabilidad frente a la oxidación, las técnicas conocidas se encuentran con desventajas económicas debido a no tener otra opción que aumentar la cantidad del antioxidante para conferir estabilidad frente a la oxidación. La granulación es un enfoque posible para introducir un antioxidante, pero la producción de gránulos requiere una gran cantidad de energía térmica. A la luz de la ventaja de que el método en fase sólida puede producir partículas con menos energía, se necesitan mejoras adicionales. En las partículas de poliolefina modificada de la presente invención, es preferible que cuando se observa la superficie de las partículas usando un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 10000 veces, la superficie de las partículas tenga una región de 1 μm X 1 μm que contenga de 5 a 400 orificios que tengan un tamaño de 0,05 μm a 0,2 μm .
30
35
40

En este caso, los orificios de interés en las partículas de poliolefina modificada de la invención son los que tienen un tamaño de 0,05 μm a 0,2 μm en una región de 1 μm X 1 μm . Esto se basa en una suposición de que orificios que tienen el tamaño anterior son eficaces para introducir de manera uniforme, en las partículas de poliolefina, aditivos conocidos que confieren propiedades físicas o propiedades químicas a las partículas, por ejemplo, un estabilizador para potenciar la estabilidad en almacenamiento, o más específicamente un antioxidante para potenciar la estabilidad en almacenamiento tal como resistencia frente a la oxidación de las partículas de poliolefina. En la invención, el número de orificios de 0,05 μm a 0,2 μm presentes en la región de 1 μm X 1 μm es de 5 orificios a 400 orificios, preferiblemente de 10 orificios a 100 orificios, y más preferiblemente de 20 orificios a 50 orificios. Se espera que las partículas de poliolefina modificada que tienen tales regiones de 1 μm X 1 μm en la superficie permitan introducir los aditivos tales como un estabilizador en las partículas de poliolefina de manera uniforme.
45
50

En la invención, específicamente, la superficie de las partículas puede observarse mirando a la superficie de partícula con respecto a tres porciones seleccionadas al azar en un campo de visión de 13 μm X 10 μm . En este caso, las partículas de poliolefina modificada de la invención tienen preferiblemente la región de 1 μm X 1 μm anterior en una o más de las tres porciones de la superficie.
55
60

En un método de producción de la invención descrito más adelante, algunas veces se obtienen partículas de poliolefina modificada de la invención partiendo de gránulos como partículas de poliolefina. Específicamente, se añaden diversos aditivos a una poliolefina según se requiera, se amasa la mezcla en estado fundido, y se granula el producto amasado, tras solidificarse mediante enfriamiento o en estado fundido, para dar partículas con el uso de un dispositivo de corte tal como un granulador. Cuando se obtienen partículas de poliolefina modificada a partir de tales
65

gránulos, algunas veces no se encuentran los orificios descritos anteriormente en el presente documento en la superficie aunque las partículas modificadas se obtengan mediante el método de producción de la invención descrito más adelante. Para garantizar que las partículas de poliolefina modificada de la presente solicitud tendrán de manera fiable los orificios anteriormente mencionados en la superficie, es preferible que las partículas de poliolefina modificada se obtengan mediante el método de producción de la invención descrito más adelante partiendo de "partículas distintas de gránulos" descritas más adelante. Tal como se describirá más adelante, las "partículas distintas de gránulos" tienen habitualmente un tamaño de partícula promedio de no más de 2,5 mm. Por tanto, es preferible que las partículas de poliolefina modificada de la presente solicitud tengan un tamaño de partícula promedio correspondiente de no más de 2,5 mm.

En la presente invención, algunas veces se tienen en cuenta el tipo y contenido de un componente específico en la evaluación de las características de las partículas de poliolefina modificada. Tal como se describirá más adelante, las partículas de poliolefina modificada de la invención se producen lo más frecuentemente en presencia de un iniciador de radicales. Tal como se describirá más adelante, tienden a obtenerse fácilmente partículas de poliolefina modificada que cumplen los requisitos anteriores (1) a (3) mediante el uso de un iniciador de radicales específico. En este caso, los tipos y contenidos de componentes que derivan del iniciador de radicales presentes en las partículas de poliolefina modificada tienden a variarse dependiendo del iniciador de radicales usado. A la luz de estos hechos, los tipos y contenidos de componentes específicos presentes en las partículas de poliolefina modificada pueden ser elementos de evaluación importantes en la estimación de las características de las partículas de poliolefina modificada.

En la presente invención, específicamente, puede medirse el contenido de componentes objeto en las condiciones de medición (a) descritas a continuación.

Condiciones de medición (a): se calientan las partículas de poliolefina modificada a 190°C durante 30 minutos, y se analiza el gas resultante mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza.

Uno de los componentes presentes en las partículas de poliolefina modificada que pueden ser un objeto de evaluación particular en la invención es un alcohol con un peso molecular de 150 o menos, en particular, un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos. Por tanto, las partículas de poliolefina modificada de la invención son preferiblemente de tal manera que el contenido de un alcohol con un peso molecular de 150 o menos medido en las condiciones de medición (a) está en el intervalo de 1 a 10000 µg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada.

Las partículas de poliolefina modificada de la invención se obtienen injertando mediante reacción un monómero específico que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en una resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales. Un iniciador de radicales preferido es un peróxido orgánico que genera, tras descomposición térmica, un radical alcoxilo con un peso molecular de 150 o menos, más específicamente, un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido. En la invención, el término "resto de radical" indica una estructura parcial en la molécula y se distingue del término "radical" que indica un producto intermedio de reacción o una especie molecular real. En este caso, el alcohol con un peso molecular de 150 o menos se forma mediante la sustracción de un átomo de hidrógeno a partir de la poliolefina mediante el radical alcoxilo generado mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico usado como iniciador de la reacción de injerto. En la invención, el contenido de un alcohol de este tipo con un peso molecular de 150 o menos se evalúa de manera más estricta y más específica como contenido de un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos que se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza del gas generado mediante calentamiento de las partículas a 190°C durante 30 minutos. En la invención, el alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos, que se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza del gas generado calentando a 190°C durante 30 minutos, es un producto resultante de la sustracción de hidrógeno de la poliolefina mediante el radical alcoxilo generado mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico usado como iniciador de reacción de injerto. El radical generado mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico sustrae un átomo de hidrógeno a partir de la poliolefina y por tanto genera un nuevo radical en la cadena molecular de la poliolefina que sirve como origen de la reacción de injerto.

El peso molecular del alcohol, más estrictamente, el alcohol alifático que puede estar presente en las partículas de poliolefina modificada de la invención, es preferiblemente de no más de 110, más preferiblemente no más de 100, y todavía más preferiblemente no más de 80. Los ejemplos de los alcoholes alifáticos con un peso molecular de 150 o menos que cumplen esta condición incluyen alcohol t-butílico (peso molecular de 74), alcohol t-hexílico (peso molecular de 102), alcohol isopropílico (peso molecular de 60), etanol (peso molecular de 46) y metanol (peso molecular de 32). De estos, son preferibles alcohol t-butílico y alcohol isopropílico, y es particularmente preferible alcohol t-butílico.

En la invención, es preferible que el gas generado mediante calentamiento de las partículas a 190°C durante 30 minutos, tal como se analiza mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza, esté libre de un alcohol alifático con un peso molecular superior a 150, y es más preferible que el gas esté libre de un alcohol alifático con un

5 peso molecular superior a 110. Es decir, aunque la medición en las condiciones de medición (a) tiene como objetivo el contenido de un alcohol con un peso molecular de 110 o menos, es preferible que el contenido de un alcohol con un peso molecular de 110 o menos esté en el intervalo de 1 a 10000 μg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada, y es más preferible que el contenido de un alcohol con un peso molecular de 110 o menos y el contenido de un alcohol con un peso molecular de 150 o menos sea igual.

Algunas sustancias de ejemplo que pueden generarse mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico, distintas de alcoholes alifáticos, son éteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

10 En este caso, es más preferible que el peso molecular de tales éteres, cetonas, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos medido mediante la cromatografía de gases de espacio de cabeza del gas generado calentando a 190°C durante 30 minutos no supere 150 en principio.

15 Sin embargo, las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden contener un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos además del alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos. En este caso, es preferible que el contenido de un compuesto de este tipo que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos medido en las condiciones de medición (a) anteriormente mencionadas esté en el intervalo de 1 a 10000 μg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada.

20 Tal como ya se mencionó anteriormente en el presente documento, un iniciador de radicales preferido en la invención es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido. En una realización preferida de la invención, un peróxido orgánico de este tipo también puede incluir un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como otro resto constituyente del peróxido. En la invención, el compuesto que contiene
25 anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos, que se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza del gas generado calentando a 190°C durante 30 minutos, es en la mayoría de los casos un producto resultante de la sustracción de hidrógeno de la poliolefina mediante el radical generado mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico usado como iniciador de reacción de injerto, de manera similar al alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos. Sin embargo, los productos derivados de los radicales generados mediante la
30 descomposición térmica del peróxido orgánico no se limitan a los resultantes de la sustracción de hidrógeno de la poliolefina, sino que también se forman algunas veces mediante otras rutas tales como escisión y/o transposición de enlaces en los radicales. Cuando, por ejemplo, se genera un radical benzoiloxilo mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico, el radical puede experimentar algunas veces reacción de descarbonización para formar benceno. Cuando, además, se genera un radical cumiloxilo mediante la descomposición térmica del peróxido
35 orgánico, algunas veces se forman un radical metilo y acetofenona como productos secundarios mediante escisión β . El radical generado mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico sustrae un átomo de hidrógeno a partir de la poliolefina y por tanto genera un nuevo radical en la cadena molecular de la poliolefina que sirve como origen de la reacción de injerto.

40 Cuando las partículas de poliolefina modificada de la invención contienen un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos, el peso molecular del alcohol alifático, de manera similar a lo descrito anteriormente en el presente documento, es preferiblemente de no más de 110, más preferiblemente no más de 100, y todavía más preferiblemente no más de 80. Los ejemplos de los alcoholes alifáticos con un peso molecular de 150 o menos que cumplen esta condición son los mismos que los descritos anteriormente en el
45 presente documento.

El peso molecular del compuesto que contiene anillo aromático que puede estar presente en las partículas de poliolefina modificada de la invención es de no más de 250, más preferiblemente no más de 200, y todavía más preferiblemente no más de 150. Los ejemplos de los compuestos que contienen anillo aromático que cumplen esta
50 condición incluyen acetofenona (peso molecular de 120), alcohol α -cumílico (peso molecular de 136), 3'-acetilacetofenona (peso molecular de 162), 2-(3-acetilfenil)-2-propanol (peso molecular de 178), α, α' -dihidroxi-1,3-diisopropilbenceno (peso molecular de 194), benceno (peso molecular de 78), ácido benzoico (peso molecular de 122), ácido metilbenzoico (peso molecular de 136) y ácido dimetilbenzoico (peso molecular de 150). De estos compuestos, son más preferibles benceno, ácido benzoico, ácido metilbenzoico y ácido dimetilbenzoico, y es
55 particularmente preferible benceno.

En la poliolefina modificada de la invención, el contenido de un alcohol con un peso molecular de 150 o menos, más estrictamente, el contenido de un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos está en el intervalo de 1 μg a 10000 μg , preferiblemente en el intervalo de 30 μg a 5000 μg , y más preferiblemente en el intervalo de 40 μg a
60 3000 μg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada.

Cuando la poliolefina modificada de la invención contiene un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos, los contenidos de un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos y de un compuesto que contiene anillo aromático de este tipo con un peso molecular de 250 o menos que pueden estar
65 presentes en la poliolefina modificada de la invención están cada uno en el intervalo de 1 μg a 10000 μg ,

preferiblemente en el intervalo de 10 µg a 5000 µg, más preferiblemente en el intervalo de 20 µg a 500 µg, y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 µg a 50 µg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada.

Si el contenido de un alcohol con un peso molecular de 150 o menos, más estrictamente, el contenido de un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos en la poliolefina modificada de la invención es superior al límite superior anterior, en particular, si el contenido es superior a 10000 µg por 1 g de partículas de poliolefina modificada con ácido, las prestaciones de unión con respecto a sustancias polares pueden verse adversamente afectadas. También se da este caso cuando la poliolefina modificada de la invención contiene un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos y cuando el contenido de un compuesto que contiene anillo aromático de este tipo con un peso molecular de 250 o menos es superior al límite superior anteriormente mencionado, en particular, cuando el contenido es superior a 10000 µg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada.

Se necesita una etapa de purificación complicada con el fin de controlar el contenido de un alcohol con un peso molecular de 150 o menos, más estrictamente, el contenido de un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos hasta por debajo de 1 µg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada, y tal purificación no es realista. Cuando la poliolefina modificada de la invención contiene un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos, de manera similar, se necesita una etapa de purificación complicada con el fin de controlar el contenido de un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos hasta por debajo de 1 µg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada, y tal purificación no es realista.

El motivo por el cual tal alta purificación no es realista se comentará en detalle a continuación. La reducción del contenido de un alcohol alifático hasta por debajo de 1 µg por 1 g es posible, por ejemplo, mediante un método (denominado "método de reprecipitación") en el que se disuelven las partículas de poliolefina modificada por injerto en un disolvente tal como tolueno o xileno a alta temperatura, se enfría la disolución y se añade un disolvente polar tal como acetona para provocar un precipitado, que después se recupera. Sin embargo, en general, el método de reprecipitación implica grandes cantidades de un disolvente y energía térmica y no siempre es beneficioso en cuanto al coste. Por este motivo, aunque la presente invención no excluye una posibilidad de que uno o ambos del contenido de un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos y el contenido de un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos se reduzcan hasta por debajo de 1 µg por 1 g de las partículas de poliolefina modificada, tal alta purificación no es necesariamente beneficiosa en vista del coste del método de reprecipitación.

El contenido de un alcohol alifático y el contenido de un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos en la poliolefina modificada pueden controlarse cada uno para encontrarse en el intervalo especificado en la invención lavando las partículas de poliolefina modificada por injerto con un disolvente que:

tiene permeabilidad a través de las partículas de poliolefina antes de la reacción de injerto, y

puede disolver el monómero sin reaccionar que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y el alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos y compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos que derivan del peróxido orgánico.

Los ejemplos de tales disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, decano y ciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetofenona, benzofenona y ciclohexanona; alcoholes tales como alcohol bencílico, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-etil-1-hexanol, alcohol propílico normal, alcohol isopropílico, etanol y metanol; éteres tales como etil éter, monometil éter de etilenglicol, anisol, fenil éter, dioxano y tetrahidrofurano; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; y disolventes mixtos que incluyen dos o más de los disolventes anteriores. Son preferibles cetonas y alcoholes, y son particularmente preferibles acetona y alcohol isopropílico. La temperatura de lavado puede ser la temperatura ambiente o superior siempre que las partículas de poliolefina sometidas a reacción de injerto conserven la forma de partículas, pero es preferiblemente de temperatura ambiente a 110°C, más preferiblemente de 40 a 100°C, y todavía más preferiblemente de 50 a 80°C.

Cuando la temperatura de lavado se establece hasta por encima del punto de ebullición del disolvente de lavado a presión atmosférica, es preferible que se realice el lavado en un espacio herméticamente cerrado con el fin de impedir la pérdida del disolvente de lavado mediante evaporación. Con respecto a esto, el tratamiento de lavado se realiza preferiblemente en un autoclave.

Peróxidos orgánicos

Las partículas de poliolefina modificada de la presente invención pueden obtenerse usando cualquier tipo de un peróxido orgánico como iniciador de radicales siempre que la producción sea de tal manera que un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula se injerte en un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tiene un punto de fusión de no

menos de 50°C y de menos de 250°C, concretamente, en la resina de poliolefina descrita anteriormente en el presente documento, y el polímero se selecciona del grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno, copolímero al azar de propileno-etileno-buteno, homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero al azar de buteno-etileno-propileno, homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y propileno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexeno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y octadeceno-1, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1, y siempre que las partículas de poliolefina modificada cumplan los requisitos anteriormente modificados (1) a (3). Preferiblemente, las partículas de poliolefina modificada se obtienen mediante la reacción de injerto de la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales que es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido.

En una realización más preferida, las partículas de poliolefina modificada de la invención se obtienen mediante la reacción de injerto de la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales que es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 110 o menos como resto constituyente del peróxido. Específicamente, es preferible en la presente invención que el peso molecular del resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos, que constituye el peróxido orgánico, sea de no más de 110.

Los ejemplos de tales peróxidos orgánicos incluyen:

peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical n-propiloxilo (peso molecular de 59) como resto constituyente, tales como peroxidicarbonato de di-n-propilo;

peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical isopropiloxilo (peso molecular de 59) como resto constituyente, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo;

peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical sec-butiloxilo (peso molecular de 73) como resto constituyente, tales como peroxidicarbonato de di-sec-butilo;

peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical t-butiloxilo (peso molecular de 73) como resto constituyente, tales como peroxinodcanoato de t-butilo, peroxinoheptanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo, 1,1-di(t-butilperoxi)-2-metilciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-di(4,4-di-(t-butilperoxi)ciclohexil)propano, ácido t-butil-peroximaleico, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de t-butilo, peroxilaurato de t-butilo, monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo, monocarbonato de t-butilo y peroxi-2-etilhexilo, peroxiacetato de t-butilo, 2,2-di-(t-butilperoxi)butano, peroxiisononanoato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, n-butil-4,4-di-(t-butilperoxi)valerato, peróxido de metil etil cetona, di(2-t-butilperoxiisopropil)benceno, etil-3,3-di(t-butilperoxi)butirato, 1,3-di(2-t-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano-3, hidroperóxido de t-butilo y 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano;

peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical t-amiloxilo (peso molecular de 87) como resto constituyente, tales como peroxinodcanoato de t-amilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, 1,1-di(t-amilperoxi)ciclohexano, peroxiisononanoato de t-amilo, peroxi-octoato normal de t-amilo, monocarbonato de t-amilo y peroxiisopropilo, monocarbonato de t-amilo y peroxi-2-etilhexilo, peroxiacetato de t-amilo, peroxibenzoato de t-amilo, peróxido de di-t-amilo e hidroperóxido de t-amilo; y

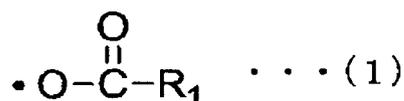
peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical t-hexiloxilo (peso molecular de 101) como resto constituyente, tales como peroxinodcanoato de t-hexilo, peroxipivalato de t-hexilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-hexilo, 1,1-di(t-hexilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(t-hexilperoxi)ciclohexano, monocarbonato de t-hexilo y peroxiisopropilo, peroxibenzoato de t-hexilo y peróxido de di-t-hexilo. De estos, son preferibles peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical t-butiloxilo como resto constituyente y peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical isopropiloxilo como resto constituyente, y son particularmente preferibles peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical t-butiloxilo como resto constituyente.

En la invención, tal como se indicó anteriormente, los peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical alcoxilo alifático libres de anillos aromáticos pueden usarse de manera particularmente adecuada como "peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido". Sin embargo, esta preferencia no excluye una posibilidad de que se usen los peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical alcoxilo alifático que tienen un anillo aromático como "peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido" en la invención. Los ejemplos de tales peróxidos orgánicos incluyen los peróxidos orgánicos que incluyen un resto de radical cumiloxilo (peso molecular de 135) como resto constituyente, tales como peróxido de dicumilo y peroxinodcanoato de cumilo.

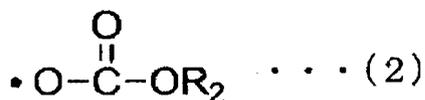
Los peróxidos orgánicos pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más en combinación.

Desde el punto de vista de la compatibilidad con poliolefinas, el peróxido orgánico es más preferiblemente uno que no incluye en la fórmula molecular, excepto un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos descrito más adelante, un resto de radical con un peso molecular de más de 150, por ejemplo, un resto de radical representado por la fórmula estructural (1) o (2) a continuación. (R₁ en la fórmula (1) es un grupo de hidrocarburo que tiene un peso molecular de no menos de 107, y R₂ en la fórmula (2) es un grupo de hidrocarburo que tiene un peso molecular de no menos de 91). Los ejemplos de los restos de radical representados por las fórmulas (1) y (2) incluyen restos de radical representados por las fórmulas estructurales (1') y (2') a continuación, respectivamente.

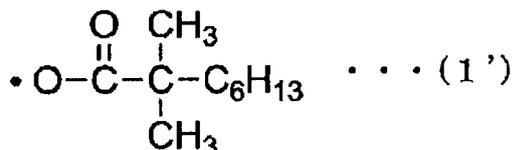
[Fórmula química 3]



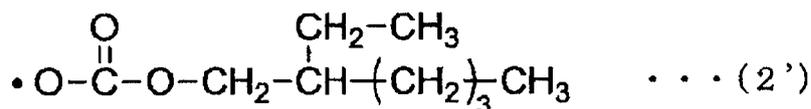
[Fórmula química 4]



[Fórmula química 5]



[Fórmula química 6]



Peróxidos orgánicos preferidos en la presente invención son 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano, peróxido de di-t-butilo y monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo. De estos, es particularmente preferible monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo.

El peróxido orgánico que genera, tras descomposición térmica, un radical alcoxilo con un peso molecular de 150 o menos, en particular, el peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos, o preferiblemente con un peso molecular de 110 o menos como resto constituyente del peróxido muestra buena compatibilidad con la resina de poliolefina que va a modificarse. Gracias a esto y también debido a que el radical generado a partir del mismo tiene un bajo peso molecular, la reacción en fase sólida de la poliolefina impregnada tiene lugar mientras que se facilita la difusión dentro de la fase sólida. Esto es probablemente ventajoso no sólo para aumentar la cantidad de injerto sino también para introducir los injertos de manera uniforme a lo largo de la totalidad de las partículas.

Tal como se describió anteriormente en el presente documento, el iniciador de radicales usado en la invención es preferiblemente un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido. En otra realización preferida, las partículas de poliolefina modificada de la invención se obtienen mediante la reacción de injerto de la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales que es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes del peróxido.

Los ejemplos de tales peróxidos orgánicos incluyen peróxido de t-butil-cumilo, 1,3-di(2-t-butilperoxiisopropil)benceno, peroxibenzoato de t-butilo, peroxibenzoato de t-amilo, peroxibenzoato de t-hexilo y 2,5-dimetil-2,5-

di(benzoilperoxi)hexano. Estos peróxidos orgánicos pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más en combinación. De estos, son más preferibles peroxibenzoato de t-butilo, peroxibenzoato de t-amilo y peroxibenzoato de t-hexilo, y es particularmente preferible peroxibenzoato de t-butilo.

5 El peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes del peróxido muestra una buena compatibilidad con la resina de poliolefina que va a modificarse. Gracias a esto y también debido a que los radicales generados a partir del mismo tienen un bajo peso molecular, la
10 reacción en fase sólida de la poliolefina impregnada tiene lugar mientras que se facilita la difusión dentro de la fase sólida. Esto es probablemente ventajoso no sólo para aumentar la cantidad de injerto sino también para introducir los injertos de manera uniforme a lo largo de la totalidad de las partículas.

El peróxido orgánico en la invención puede incluir un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes independientes. En otra realización, el peróxido orgánico usado como iniciador de radicales puede incluir un resto de radical que es un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y también es un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos, tal como, por ejemplo, resto de radical cumiloxilo (peso molecular de 135). Las partículas de poliolefina modificada obtenidas usando un peróxido orgánico de este tipo como iniciador de radicales pueden constituir otra
15 realización preferida de la invención. Los ejemplos de tales peróxidos orgánicos incluyen peróxido de dicumilo y peroxinodcanoato de cumilo. Un peróxido orgánico de este tipo proporciona efectos similares al peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes del peróxido.
20

25 El peróxido orgánico se usa habitualmente en una cantidad de 0,01 a 30 partes en peso, preferiblemente de 1 a 20 partes en peso, y más preferiblemente de 2 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de las partículas de poliolefina sometidas a la reacción de injerto.

30 (Métodos para producir partículas de poliolefina modificada)

Las partículas de poliolefina modificada de la invención descritas anteriormente pueden producirse mediante cualquier método sin limitación siempre que las partículas de poliolefina modificada obtenidas cumplan los requisitos anteriormente mencionados.
35

En un método de producción preferido, las partículas de poliolefina modificada de la invención se obtienen mediante la reacción de injerto de un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en partículas de poliolefina que incluyen un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C. Esta
40 reacción de injerto puede realizarse usando un peróxido orgánico, en particular, el peróxido orgánico descrito anteriormente en el presente documento en la sección de "peróxidos orgánicos" como iniciador, a una temperatura de no más que el punto de fusión (Tf) de las partículas de poliolefina. El tamaño de partícula promedio de las partículas de poliolefina puede ser, por ejemplo, de 0,2 mm a 2,5 mm, pero no se limita a lo mismo tal como se describirá más adelante. En una realización a modo de ejemplo de la invención, el punto de fusión de las partículas de poliolefina es de no menos de 50°C y de menos de 240°C, pero el punto de fusión no se limita a lo mismo y
45 puede ser de 240°C o superior siempre que el punto de fusión esté en el intervalo anteriormente mencionado.

La reacción de injerto puede tener lugar sin un disolvente, pero se realiza preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico.
50

Más específicamente,

pueden obtenerse de manera adecuada partículas de poliolefina modificada de la invención impregnando partículas de poliolefina que incluyen un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C_{2-18} y que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C y que tienen un tamaño de partícula promedio de, por ejemplo, 0,2 mm a 10 mm, o preferiblemente de 0,2 mm a 2,5 mm, con los siguientes tres componentes mientras se garantiza que las partículas de poliolefina permanecen sólidas:
55

un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula,
60

un peróxido orgánico, en particular, el peróxido orgánico descrito anteriormente en el presente documento en la sección de "peróxidos orgánicos", y

un disolvente orgánico, y realizando la reacción de injerto a una temperatura que es de no más que el punto de fusión Tf de la resina de poliolefina. En este caso, el punto de fusión Tf de la resina de poliolefina es el punto de fusión medido analizando la resina de poliolefina mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de
65

calentamiento de 10°C/min.

En el caso en el que la resina de poliolefina muestra dos o más picos de fusión, se toma la temperatura de pico inferior como punto de fusión.

Los ejemplos de los métodos de calentamiento para realizar la reacción de injerto a una temperatura que es de no más que el punto de fusión T_f de la resina de poliolefina incluyen calentamiento directo con un calentador electrotérmico, calentamiento indirecto con un medio de calentamiento calentado con un calentador electrotérmico, y calentamiento por infrarrojos con un calentador por infrarrojos o similar. Los ejemplos de los medios de calentamiento incluyen aceite de silicona y vapor de agua. Además, el calentamiento también puede realizarse mediante la aplicación de microondas.

Las partículas de poliolefina sometidas a la reacción de injerto pueden ser las que incluyen la resina de poliolefina descrita anteriormente en el presente documento en la sección de "resinas de poliolefina", y tienen habitualmente un tamaño de partícula promedio de no menos de 0,2 mm y no más de 10 mm, preferiblemente no menos de 0,2 mm y no más de 2,5 mm, más preferiblemente no menos de 0,3 mm y no más de 1,5 mm, y todavía más preferiblemente no menos de 0,3 mm y no más de 0,7 mm.

Cuando se obtienen partículas de poliolefina modificada mediante la reacción de injerto de las partículas de poliolefina en forma de gránulos, algunas veces no se encuentran los orificios descritos anteriormente en el presente documento en la superficie de las partículas de poliolefina modificada. Para garantizar que las partículas de poliolefina modificada obtenidas tendrán de manera fiable los orificios anteriormente mencionados, es preferible que las partículas de poliolefina sometidas a la reacción de injerto sean partículas distintas de gránulos. Tales "partículas distintas de gránulos" tienen habitualmente un tamaño de partícula promedio de no más de 2,5 mm.

El monómero usado en la reacción de injerto que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula es uno descrito anteriormente en el presente documento en "monómeros que tienen grupo etilénicamente insaturado y grupo funcional polar en la misma molécula", y la cantidad del mismo es habitualmente de 0,01 a 50 partes en peso, preferiblemente de 1 a 20 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 16 partes en peso, y de manera particularmente preferible de 2 a 15,5 partes en peso por 100 partes en peso de las partículas de poliolefina.

El peróxido orgánico usado en la reacción de injerto es normalmente uno descrito anteriormente en el presente documento en "peróxidos orgánicos", y la cantidad del mismo es habitualmente de 0,01 a 30 partes en peso, preferiblemente de 1 a 20 partes en peso, y más preferiblemente de 2 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de las partículas de poliolefina.

En el método para producir partículas de poliolefina modificada de la invención, el contenido en gel en las partículas de poliolefina modificada que pueden obtenerse tiende a verse afectado por la razón de la cantidad del "monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula" con respecto a la cantidad del "peróxido orgánico". Específicamente, el contenido en gel en las partículas de poliolefina modificada que pueden obtenerse tiende a reducirse al aumentar la razón del "monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula" con respecto al "peróxido orgánico". Por otro lado, es preferible que la razón del "monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula" con respecto al "peróxido orgánico" sea pequeña hasta cierto punto con el fin de garantizar una cantidad (eficacia) suficiente de injerto. A la luz de estos hechos, el valor (razón) de (número de moles de monómero que tiene grupo etilénicamente insaturado y grupo funcional polar en la misma molécula) ÷ (número de moles de peróxido orgánico) usado en la reacción de injerto está habitualmente en el intervalo de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 15, más preferiblemente de 3 a 10, y todavía más preferiblemente de 3,5 a 6.

La razón anterior puede controlarse dependiendo del tipo de la "resina de poliolefina". Por ejemplo, la razón puede ser:

de 1,5 a 10, o preferiblemente de 2 a 10 para un homopolímero de propileno,

de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 10, o más preferiblemente de 5 a 10 para un polímero basado en propileno, en particular, un copolímero al azar de propileno, y

de 4 a 15, preferiblemente de 5 a 15, o más preferiblemente de 6,5 a 15 para un copolímero al azar u homopolímero basado en 4-metilpenteno-1.

Cuando el valor (razón) de (número de moles de monómero que tiene grupo etilénicamente insaturado y grupo funcional polar en la misma molécula) ÷ (número de moles de peróxido orgánico) está en el intervalo anterior, las partículas de poliolefina modificada obtenidas tienden a alcanzar un bajo contenido en gel.

El disolvente orgánico usado en la reacción de injerto es preferiblemente un disolvente que puede hinchar los

componentes de polímero de olefina amorfo de las partículas de poliolefina, concretamente, un disolvente de hinchamiento. El uso de un disolvente de hinchamiento como disolvente orgánico permite que el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula y el peróxido orgánico entren profundamente en las partículas de poliolefina y por tanto hace posible modificar las partículas de poliolefina de manera uniforme hasta el interior de las partículas.

Los ejemplos de tales disolventes de hinchamiento incluyen disolventes de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, disolventes de hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano, disolventes de hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano y decahidronaftaleno, disolventes de hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tetracloroetileno, 1-metil-2-pirrolidona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, γ -butirolactona, N-metil-2-pirrolidona, acetato de monometil éter de propilenglicol, acetilcitrato de tributilo, 2,4-pentadieno, dimetilsulfóxido, adipato de n-alquilo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y acetato de 3-metoxi-3-metil-1-butilo. De estos, son preferibles tolueno y cloruro de benceno.

Los disolventes de hinchamiento pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más en combinación.

El disolvente orgánico usado en la reacción de injerto puede ser una mezcla del disolvente de hinchamiento anterior y una cantidad apropiada de un mal disolvente. Los ejemplos de los malos disolventes incluyen disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol y terc-butanol, disolventes de cetona tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona, disolventes de éter tales como acetato de etilo y ftalato de dimetilo, y disolventes de éter tales como dimetil éter, dietil éter, di-n-amil éter, tetrahidrofurano y dioxianisol. La cantidad del mal disolvente puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso del disolvente de hinchamiento.

El disolvente orgánico que es una mezcla de un disolvente de hinchamiento y un mal disolvente, cuando se pone en contacto con las partículas de poliolefina usadas tal como se describió anteriormente, hincha las partículas de poliolefina, en particular, los componentes de polímero de olefina amorfo de las partículas de polímero para facilitar la entrada del modificador y el iniciador de radicales al interior de las partículas.

Cuando se usa el disolvente de hinchamiento anterior, la cantidad del disolvente de hinchamiento es habitualmente de 5 a 50 partes en peso, y preferiblemente de 12 a 40 partes en peso por 100 partes en peso de las partículas de poliolefina. Esta cantidad del disolvente de hinchamiento que oscila desde 5 hasta 50 partes en peso, cuando se expresa como la concentración de la poliolefina con respecto a la cantidad total de la poliolefina y el disolvente de hinchamiento, es equivalente a de 952 g/kg a 667 g/kg. De manera similar, la cantidad que oscila desde 12 hasta 40 partes en peso corresponde a de 892 g/kg a 714 g/kg.

En la invención, el disolvente orgánico es preferiblemente uno que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de menos de $(T_f - 10)^\circ\text{C}$ en el que T_f es el punto de fusión de la resina de poliolefina que constituye las partículas de poliolefina, medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición de este tipo muestra una buena movilidad molecular a la temperatura de reacción de injerto y alcanza efectos de hinchamiento superiores.

En el método de producción de la invención, las partículas de poliolefina, el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y el peróxido orgánico pueden ponerse en contacto entre sí de cualquier manera y en cualquier orden sin limitación. Pueden usarse diversas maneras de puesta en contacto.

Los ejemplos de los órdenes y las maneras en las que se ponen los componentes anteriores en contacto incluyen los siguientes:

(p1) Se mezclan las partículas de poliolefina, el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico entre sí para dar una mezcla, y se somete la mezcla a la reacción.

(p2) Se mezclan las partículas de poliolefina, el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y el disolvente orgánico entre sí previamente a una temperatura elevada para dar una mezcla de materias primas. Se enfría la mezcla de materias primas y posteriormente se mezcla junto con el peróxido orgánico, y se somete la mezcla resultante a la reacción.

(p3) Se mezclan las partículas de poliolefina, el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y el disolvente orgánico entre sí para dar una mezcla de materias primas. A continuación, se lleva la mezcla de materias primas a una condición sustancialmente lista para la reacción mediante calentamiento o similar de la mezcla de materias primas. Después de eso, se añade el peróxido orgánico y se deja que tenga lugar la reacción.

(p4) Se mezclan las partículas de poliolefina, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico entre sí para dar una mezcla de materias primas. A continuación, se lleva la mezcla de materias primas a una condición sustancialmente lista para la reacción mediante calentamiento o similar de la mezcla de materias primas. Después de eso, se añade el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula y se deja que tenga lugar la reacción.

(p5) Se llevan las partículas de poliolefina a una condición sustancialmente lista para la reacción mediante calentamiento o similar. Después de eso, se someten las partículas de poliolefina a cualquiera de las siguientes etapas (s5a) a (s5d):

(s5a) Se mezclan las partículas entre sí con el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico al mismo tiempo, y se hacen reaccionar los materiales.

(s5b) Se dividen en porciones cada uno del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico. Después se mezclan las partículas junto con las porciones de los componentes respectivos al mismo tiempo, en porciones, y se hacen reaccionar los materiales.

(s5c) Se mezclan uno o dos componentes del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico con las partículas previamente de tal manera que se añade una cantidad recomendada del componente de una vez o en porciones. Después de eso, se mezclan los dos o un componente restante de tal manera que se añade una cantidad recomendada del componente de una vez o en porciones, y después de eso se realiza la reacción.

(s5d) Se mezclan el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico con las partículas uno detrás de otro en cualquier orden, y después de eso se hacen reaccionar los materiales.

(p6) Se llevan las partículas de poliolefina a una condición sustancialmente lista para la reacción mediante calentamiento o similar. Después de eso, se someten las partículas de poliolefina a la siguiente etapa (s6a), (s6b) o (s6c):

(s6a) Se suministran una disolución en disolvente orgánico del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y una disolución en disolvente orgánico del peróxido orgánico a las partículas de manera simultánea y continua a una baja tasa, y se hacen reaccionar los materiales.

(s6b) Se suministran una disolución en disolvente orgánico del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y una disolución en disolvente orgánico del peróxido orgánico a las partículas una detrás de otra de manera continua a una baja tasa, y se hacen reaccionar los materiales.

(s6c) Se suministra en primer lugar una de una disolución en disolvente orgánico del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y una disolución en disolvente orgánico del peróxido orgánico a las partículas de manera continua a una baja tasa. Durante este suministro de una de estas disoluciones en disolvente orgánico, comienza a suministrarse la otra disolución en disolvente orgánico a una baja tasa. Después de eso, se realiza la reacción mientras se suministran de manera continua ambas disoluciones.

(p7) Se mezclan las partículas de poliolefina, el peróxido orgánico y el disolvente orgánico entre sí para dar una mezcla. Mientras está calentándose, se pone la mezcla en contacto con un gas del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y se hacen reaccionar los materiales.

En una realización preferida de la invención, el contacto tiene lugar en el orden y de la manera descritos en (p6). En la etapa (s6a), (s6b) o (s6c), no hay ninguna limitación en cuanto a la duración de tiempo requerida para el suministro a baja tasa de la disolución en disolvente orgánico del monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y la disolución en disolvente orgánico del peróxido orgánico. El tiempo puede ser de 1,5 veces a 100 veces, o preferiblemente de 2,0 veces a 50 veces, la semivida de descomposición del peróxido orgánico a la temperatura a la que se realiza la reacción.

La reacción de injerto se realiza en un intervalo de temperaturas al que las partículas de poliolefina conservan sustancialmente la forma de partícula sólida. Es decir, la reacción de modificación en la invención se realiza a una temperatura que no provoca que las partículas de poliolefina se fundan o se fusionen entre sí. Las temperaturas a las que puede realizarse la modificación mientras se cumple una condición de este tipo varían generalmente dependiendo de los tipos de las poliolefinas. En general, un intervalo preferido de temperaturas es de $(T_f - 10)^\circ\text{C}$ a $(T_f - 30)^\circ\text{C}$ en el que T_f es el punto de fusión de la resina de poliolefina que constituye las partículas de poliolefina,

medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Un intervalo preferido de temperaturas de este tipo puede determinarse previamente mediante experimentos.

A continuación se describirán algunas temperaturas de límite superior de ejemplo de la modificación de las resinas de poliolefina que constituyen las partículas de poliolefina. La temperatura de modificación de límite superior es de aproximadamente 200°C para partículas de poliolefina basadas en poli-4-metilpenteno-1 (punto de fusión medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min: de 220 a 230°C). El límite superior es de aproximadamente 150°C para partículas de poliolefina basadas en polipropileno (punto de fusión medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min: aproximadamente 160°C). El límite superior es de aproximadamente 115°C para partículas de poliolefina basadas en polietileno de alta densidad (punto de fusión medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min: de 125 a 135°C). La temperatura de modificación de límite superior es de aproximadamente 90°C para partículas de poliolefina basadas en polietileno de baja densidad (punto de fusión medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min: de 100 a 120°C).

Preferiblemente, la temperatura de la reacción de injerto es lo más alta posible mientras se cumplen las condiciones anteriores para garantizar que el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, el peróxido orgánico y el radical generado mediante la descomposición térmica del peróxido orgánico se difundirán eficazmente al interior de las partículas de poliolefina e impregnarán las partículas de poliolefina de manera uniforme. Desde este punto de vista, es preferible que la temperatura de reacción de injerto sea de no menos que el punto de ebullición del disolvente orgánico usado como disolvente de reacción.

Específicamente, la temperatura de reacción es preferiblemente de no menos que el punto de ebullición de un disolvente orgánico cuyo punto de ebullición a presión atmosférica es inferior a $(T_f - 10)^\circ\text{C}$ en el que T_f es el punto de fusión de la resina de poliolefina que constituye las partículas de poliolefina, medido mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min.

Pueden usarse aditivos conocidos mientras todavía se logra el objeto de la invención. Los ejemplos de tales aditivos incluyen antioxidantes tales como compuestos de fenol impedido, estabilizadores de procedimiento, estabilizadores frente al calor, agentes anti-envejecimiento térmico, estabilizadores frente a la intemperie, agentes antiestáticos, agentes antideslizamiento, agentes antibloqueo, agentes antivaho, lubricantes, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, plastificantes, absorbentes de ácido clorhídrico, retardadores de la llama, agentes anticrecimiento, eliminadores de radicales representados por radicales nitroxilo de piperidinas y similares, suavizantes conocidos, agentes adherentes, adyuvantes de procesamiento, mejoradores de la adhesión y cargas tales como fibras de carbono, fibras de vidrio y triquitas. Pueden combinarse pequeñas cantidades de otros compuestos de alto peso molecular sin alejarse del espíritu de la presente invención.

La reacción de injerto puede realizarse usando cualquier tipo de un aparato sin limitación siempre que el aparato pueda realizar el mezclado y calentamiento de las partículas de poliolefina. Por ejemplo, el reactor puede ser un reactor vertical u horizontal. Los ejemplos específicos incluyen reactores de lecho fluidizado, reactores de lecho móvil, reactores de bucle, reactores horizontales equipados con una paleta de agitación, reactores verticales equipados con una paleta de agitación, y tambores rotatorios. Además, también pueden usarse mezcladoras de revolución, de rotación y de múltiples husillos tales como mezcladoras planetarias, amasadoras, secadoras de paletas, mezcladoras de Henschel, mezcladoras estáticas, mezcladoras de tambores gemelos, mezcladoras de tambor y mezcladoras Nauta como "aparatos que pueden realizar el mezclado y calentamiento de las partículas de poliolefina".

Con el fin de prevenir la pérdida del disolvente orgánico mediante evaporación durante la reacción, es preferible que la reacción tenga lugar en una condición herméticamente cerrada. Con respecto a esto, la reacción de injerto se realiza preferiblemente en un autoclave. Como alternativa a ser estanca al aire, la reacción puede realizarse mientras se hace fluir un gas inerte tal como nitrógeno que se suministra al sistema de reacción con el fin de controlar la aparición de reacciones secundarias. En este caso, la velocidad de flujo del gas inerte es preferiblemente la tasa mínima requerida para prevenir reacciones secundarias. El vapor del disolvente evaporado durante la reacción puede captarse, condensarse mediante enfriamiento, recuperarse y devolverse de vuelta al sistema de reacción.

El tiempo de reacción de la reacción de injerto puede seleccionarse de manera apropiada a la luz de las condiciones tales como la temperatura de reacción, y la semivida de descomposición del peróxido orgánico usado. El tiempo de reacción es habitualmente de 3 a 10 veces, o preferiblemente de 4 a 6 veces la semivida de descomposición del peróxido orgánico a la temperatura de reacción, y habitualmente es específicamente de 1/60 a 20 horas, y preferiblemente de 0,5 a 15 horas.

(Aplicaciones de uso de partículas de poliolefina modificada)

Las partículas de poliolefina modificada obtenidas según la presente invención pueden usarse de manera adecuada, por ejemplo, en composiciones de resina reforzadas con carga, compatibilizadores de aleación de polímero,

adhesivos, capas de adhesivo en pilas, barnices, dispersiones acuosas y materiales de recubrimiento tales como recubrimientos en polvo.

Composiciones de resina reforzadas con carga y compatibilizadores de aleación de polímero

Los ejemplos de las composiciones de resina reforzadas con carga incluyen composiciones reforzadas con cargas inorgánicas, por ejemplo, sílice, tierra de diatomeas, alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, polvo de piedra pómez, globo de piedra pómez, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio básico, dolomita, sulfato de calcio, titanato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, talco, arcilla, mica, asbestos, fibras de vidrio, copos de vidrio, perlas de vidrio, silicato de calcio, montmorillonita, bentonita, fibras de boro, fibras de carbono, negro de carbono, nanofibras de carbono, polvo de aluminio y sulfuro de molibdeno, composiciones reforzadas con materiales compuestos químicamente unidos de las cargas inorgánicas y sustancias orgánicas anteriores, y composiciones reforzadas con cargas orgánicas, por ejemplo, fibras tales como fibras de poliamida totalmente aromática, fibras de poliamida alifática, fibras de poliéster y fibras de celulosa, o dispersiones finas de materiales orgánicos tales como poliésteres de cristal líquido y poliamidas. Los ejemplos incluyen además composiciones reforzadas con fibras o polvos obtenidos mediante descomposición de plantas. Es decir, las composiciones de resina reforzadas con carga incluyen las partículas de poliolefina modificada obtenidas mediante la presente invención, y una carga tal como cualquiera de las cargas inorgánicas y/o las cargas orgánicas descritas anteriormente.

Una carga particularmente eficaz en la composición de resina reforzada con carga es fibras de carbono. Las fibras de carbono pueden ser cualquiera de diversas fibras de carbono conocidas. Los ejemplos específicos de las fibras de carbono incluyen fibras basadas en poliacrilonitrilo, fibras basadas en rayón, fibras basadas en brea, fibras basadas en poli(alcohol vinílico), fibras basadas en celulosa regenerada y fibras basadas en brea producidas a partir de breas de mesofase.

El diámetro de fibra de las fibras de carbono es preferiblemente de 3 a 30 μm , y más preferiblemente de 4 a 10 μm . Si el diámetro de fibra es excesivamente pequeño, las fibras se rompen fácilmente y la productividad de hebras de fibras de refuerzo puede deteriorarse algunas veces. Además, tal finura excesiva requiere que se ate un gran número de fibras en la producción continua de gránulos y por tanto conduce a una mala productividad debido a la necesidad de operaciones complicadas para unir las hebras de fibra. En el caso en el que se recomienda la longitud de gránulo, las fibras excesivamente gruesas tendrán una baja relación de aspecto y algunas veces no lograrán alcanzar efectos de refuerzo suficientes. La relación de aspecto es preferiblemente de 5 a 6000. Una relación de aspecto excesivamente baja puede conducir a una disminución de la resistencia, y una relación de aspecto excesivamente alta puede dar como resultado malas propiedades de formación. La relación de aspecto de las fibras de carbono puede determinarse a partir del diámetro de fibra promedio y de la longitud de fibra promedio usando la razón: longitud de fibra promedio/diámetro de fibra promedio.

La materia prima de fibras continuas de carbono es hebras de fibra continuas. Habitualmente, el diámetro de fibra promedio de las mismas es de 3 a 30 μm , y el número de filamentos unidos entre sí es de 500 a 24.000 filamentos. Preferiblemente, el diámetro de fibra promedio es de 4 a 10 μm , y el número de filamentos es de 6.000 a 15.000 filamentos.

Alternativamente, las fibras de carbono pueden ser hebras cortadas. La longitud de las hebras cortadas es habitualmente de 1 a 20 mm, y el diámetro de fibra es de aproximadamente 3 a 30 μm , y preferiblemente de 4 a 10 μm .

La longitud de fibra de las fibras de carbono que constituyen la composición de resina reforzada con carga es habitualmente de 0,05 a 200 mm, preferiblemente de 0,2 a 50 mm, y más preferiblemente de 4 a 20 mm.

La relación de aspecto promedio (longitud de fibra/diámetro de fibra) es habitualmente de 5 a 6000, preferiblemente de 30 a 3000, y más preferiblemente de 100 a 2000.

Las fibras de carbono se disponen preferiblemente en paralelo entre sí con una longitud sustancialmente igual, en particular, una longitud de 2 a 200 mm, o preferiblemente de 4 a 20 mm.

La superficie de las fibras de carbono se trata es preferiblemente mediante tratamiento de superficie tal como operación de recubrimiento o grabado por oxidación. Los ejemplos de los tratamientos de grabado por oxidación incluyen tratamiento de oxidación con aire, tratamiento con oxígeno, tratamiento con gas oxidante, tratamiento con ozono, tratamiento por efecto corona, tratamiento con llama, tratamiento con plasma (a presión atmosférica) y tratamiento con un líquido oxidante (ácido nítrico, disolución acuosa de sal de hipoclorito de metal alcalino, dicromato de potasio-ácido sulfúrico, o permanganato de potasio-ácido sulfúrico). Algunas sustancias de ejemplo para recubrir las fibras de carbono son carbono, carburo de silicio, dióxido de silicio, silicio, monómero de plasma, ferroceno y cloruro férrico.

Los "compatibilizadores de aleación de polímero" que incluyen las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden usarse de manera adecuada, por ejemplo, en aleaciones de polímeros incluyendo (1) diversos plásticos de ingeniería tales como poliestirenos, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, resinas de ionómeros, poliuretanos, poliamidas, poliésteres, poli(éteres de fenileno), policarbonatos, poliacetales, poli(sulfuros de fenileno), polisulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas y poliimidias, (2) las poliolefinas que se mencionaron anteriormente en el presente documento en la sección de "resinas de poliolefina"; y (3) diversos elastómeros tales como cauchos de nitrilo, cauchos de butadieno, cauchos de cloropreno, cauchos de butilo, cauchos de isopreno, copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de bloque estireno-butadieno-estireno y copolímeros de bloque estireno-butadieno-estireno hidrogenados. Además, las partículas de poliolefina modificada de la invención también se usan de manera adecuada como compatibilizador en una resina reforzada que incluye al menos uno seleccionado de (1) a (3) y al menos una carga seleccionada de las cargas anteriormente mencionadas tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

Estas composiciones de resina reforzadas con carga y diversas aleaciones de polímeros pueden conformarse mediante cualquier método conocido. Específicamente, tales artículos conformados pueden producirse mediante métodos tales como extrusión de película soplada y enfriada por aire, extrusión de película soplada y enfriada por aire en dos etapas, extrusión de película soplada a alta velocidad, extrusión de película con hilera en T, extrusión de película soplada y enfriada por agua, extrusión de tubos, extrusión de perfiles, recubrimiento de alambres, extrusión para dar filamentos o similares, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por prensado, moldeo por estampado y calandrado.

Cuando sea necesario, los artículos conformados pueden estirarse. Por ejemplo, una hoja extruida o una película extruida (sin estirar) puede estirarse mediante un método de tensado (estiramiento vertical y horizontal, estiramiento horizontal y vertical), un método de estiramiento biaxial simultáneo o un método de estiramiento uniaxial, para dar una película estirada.

En la composición de resina reforzada con carga, la carga conserva preferiblemente su forma durante la producción y conformación de la composición de resina reforzada con carga y permanece como tal en el artículo conformado. En el caso, por ejemplo, de fibras de carbono, la longitud de fibra promedio en peso tras la conformación es habitualmente de no menos de 0,01 mm, preferiblemente no menos de 0,1 mm, y más preferiblemente no menos de 1 mm, en cuyo caso pueden obtenerse potenciaciones de propiedades tales como rigidez, resistencia al impacto y durabilidad.

Los artículos conformados obtenidos mediante los métodos anteriores se usan en diversas aplicaciones que oscilan desde productos domésticos tales como necesidades diarias y artículos recreativos hasta aplicaciones comerciales generales y artículos industriales. Los ejemplos incluyen partes de materiales de electrodomésticos, partes de equipos de comunicación, componentes eléctricos, componentes electrónicos, partes de automóviles, otras partes de vehículos, embarcaciones marinas, materiales de aeronaves, partes mecánicas, elementos relacionados con materiales de construcción, elementos de ingeniería civil, materiales agrícolas, partes de herramientas eléctricas, recipientes para alimentos, películas, hojas y fibras.

Los ejemplos específicos de las partes de automóviles incluyen puertas delanteras, tapacubos, depósitos de gasolina, asientos (acolchados, materiales de revestimiento, etc.), cinturones, techos, techos descapotables, reposabrazos, embellecedores de puertas, bandejas de equipaje traseras, alfombrillas, esteras, parasoles, cubreruedas, neumáticos, cubrecolchones, airbags, materiales de aislamiento, asas, cintas de asas, materiales de recubrimiento de alambres, materiales de aislamiento eléctrico, pinturas, materiales de recubrimiento, materiales de revestimiento, materiales de suelo, paredes de esquinas, superficies de maletero, cubiertas, maderas contrachapadas, tableros de techo, placas de división, paredes laterales, alfombras, papeles para empapelar, recubrimientos de pared, materiales exteriores, materiales interiores, materiales de techo, placas de aislamiento acústico, placas de aislamiento térmico y materiales de ventanillas.

Los ejemplos específicos de las partes de materiales de electrodomésticos, partes de equipos de comunicación, componentes eléctricos y componentes electrónicos incluyen material de oficina y equipos de OA tales como impresoras, ordenadores personales, procesadores de texto, teclados, PDA (asistentes digitales portátiles), cascos auriculares, teléfonos celulares, teléfonos, máquinas de fax, fotocopiadoras, ECR (cajas registradoras electrónicas), calculadoras, organizadores electrónicos, diccionarios electrónicos, tarjetas, recipientes y material de papelería; electrodomésticos tales como lavadoras, frigoríficos, aspiradoras, hornos microondas, equipos de iluminación, videoconsolas, planchas y kotatsu japonés (mesas calentadoras eléctricas); equipos AV tales como TV, VTR, videocámaras, grabadoras de radiocasete, grabadoras de cinta, minidiscos, reproductores de CD, altavoces y pantallas de cristal líquido; conectores, relés, condensadores, interruptores, placas de circuito impreso, bobinas, materiales de sellado de semiconductores, alambres eléctricos, cables, transformadores, yugos de desviación, placas de distribución y relojes.

Los ejemplos específicos de las necesidades diarias incluyen artículos de deporte y para vivir tales como ropa, cortinas, hojas, maderas contrachapadas, placas de fibras sintéticas, alfombras, felpudos, asientos, cubos, mangueras, recipientes, gafas, bolsas, carcasas, gafas para nadar, esquís, raquetas, tiendas e instrumentos

musicales.

Adhesivos y capas de adhesivo en pilas

5 Las partículas de poliolefina modificada de la invención, cuando se usan como adhesivos, muestran una alta adhesión con respecto a diversas sustancias, por ejemplo, resinas, específicamente, diversos plásticos de ingeniería tales como poliestirenos, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, resinas de ionómeros, poliuretanos, poliamidas, poliésteres, poli(éteres de fenileno), policarbonatos, poliacetales, poli(sulfuros de fenileno), polisulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas y poliimidadas, y diversos elastómeros tales como cauchos de nitrilo, cauchos de butadieno, cauchos de cloropreno, cauchos de butilo, cauchos de isopreno, copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de bloque estireno-butadieno-estireno y copolímeros de bloque estireno-butadieno-estireno hidrogenados, metales tales como aluminio, hierro, níquel y cobre, y materiales textiles tales como papel, algodón y fibras químicas.

15 Las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden usarse de manera individual como adhesivo. Más preferiblemente, las partículas de poliolefina modificada se usan como composición de resina termoplástica que incluye además una poliolefina nativa. En este caso, la poliolefina nativa es de manera adecuada una mencionada anteriormente en el presente documento en la sección de "resinas de poliolefina". Además, la composición puede contener aditivos conocidos tales como antioxidantes, estabilizadores frente a la intemperie, agentes antiestáticos, absorbedores de ultravioleta, agentes de nucleación, retardadores de la llama y agentes espumantes como componentes adicionales.

25 Una composición de resina termoplástica de este tipo que incluye las partículas de poliolefina modificada y una poliolefina nativa puede producirse mediante un método conocido, por ejemplo, mediante cualquiera de los siguientes métodos.

(1) Se combinan mecánicamente entre sí una poliolefina nativa, las partículas de poliolefina modificada de la invención y opcionalmente otros componentes aditivos con el uso de un dispositivo tal como una prensa extrusora o una amasadora.

(2) Se disuelven una poliolefina nativa, las partículas de poliolefina modificada de la invención y opcionalmente otros componentes aditivos en un buen disolvente apropiado (por ejemplo, un disolvente de hidrocarburos tal como hexano, heptano, decano, ciclohexano, benceno, tolueno o xileno), y después de eso se elimina el disolvente.

(3) Se disuelven cada uno de una poliolefina nativa, las partículas de poliolefina modificada de la invención y opcionalmente otros componentes aditivos en un buen disolvente apropiado, por separado. Se mezclan las disoluciones resultantes entre sí, y después de eso se elimina el disolvente.

(4) Se combinan los métodos (1) a (3).

40 Cuando se usan las partículas de poliolefina modificada de la invención como capa de adhesivo en una pila, la pila es preferiblemente una que incluye, en el orden mencionado, una capa (también denominada a continuación en el presente documento "sustrato") que incluye una resina de poliolefina, preferiblemente la poliolefina descrita anteriormente en el presente documento en la sección de "resinas de poliolefina", la capa de adhesivo y una capa que incluye una resina polar.

50 Las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden usarse de manera individual como capa de adhesivo en una pila. Más preferiblemente, las partículas de poliolefina modificada se usan como composición de resina termoplástica que incluye además una poliolefina nativa. En este caso, la poliolefina nativa es de manera adecuada una mencionada anteriormente en el presente documento en la sección de "resinas de poliolefina". Además, la composición puede contener aditivos conocidos tales como antioxidantes, estabilizadores frente a la intemperie, agentes antiestáticos, absorbedores de ultravioleta, agentes de nucleación, retardadores de la llama y agentes espumantes como componentes adicionales.

55 Una composición de resina termoplástica de este tipo que incluye las partículas de poliolefina modificada y una poliolefina nativa puede prepararse mediante un método conocido, por ejemplo, mediante cualquiera de los métodos (1) a (4) descritos anteriormente.

El sustrato es habitualmente una hoja o una película.

60 El grosor del sustrato puede seleccionarse de manera apropiada según factores tales como el material del sustrato, la forma y el propósito de uso. Para garantizar que el sustrato muestra una rigidez apropiada, el grosor es preferiblemente de no menos de 0,01 mm, y más preferiblemente no menos de 0,03 mm. Por motivos tales como facilidad de manipulación, el grosor del sustrato es preferiblemente de no más de 10 mm, y más preferiblemente no más de 2 mm.

Para garantizar unas prestaciones de unión suficientes, el grosor de la capa de adhesivo que incluye el adhesivo de la invención es preferiblemente de no menos de 0,001 mm, y más preferiblemente no menos de 0,003 mm. Las capas de adhesivo excesivamente gruesas no son tan eficaces y son costosas. Por tanto, el grosor de la capa de adhesivo es preferiblemente de no más de 0,3 mm, y más preferiblemente no más de 0,1 mm.

5 Los ejemplos de las resinas polares para formar las capas de resina polar incluyen copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas tales como poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6T, y poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno).

10 El grosor de la capa de resina polar es preferiblemente de no menos de 0,001 mm, y más preferiblemente no menos de 0,003 mm. El grosor de la capa de resina polar es preferiblemente de no más de 0,3 mm, y más preferiblemente no más de 0,1 mm.

15 La pila puede producirse mediante un método conocido sin limitación. Específicamente, las pilas pueden obtenerse mediante métodos tales como, por ejemplo, método de inyección y coextrusión y método de laminación en caliente. Las formas de las pilas no están particularmente limitadas. Algunas formas de ejemplo son botellas, tazas, tubos y hojas. Los ejemplos específicos de las aplicaciones de uso de las pilas incluyen botellas para productos tales como champús y detergentes, botellas para condimentos tales como aceite para cocinar y salsa de soja, botellas para bebidas tales como agua mineral y zumo, recipientes para alimentos resistentes al calor tales como fiambreras y cuencos para crema de huevo cocinado al vapor japonesa, vajilla tal como platos y palillos chinos, otros diversos recipientes para alimentos, diversas películas de envasado y bags de envasado tales como bolsas habituales, bolsas de azúcar, bolsas de envasado de productos aceitosos, bolsas de envasado de productos acuosos, envases de alimentos (esterilizables a altas temperaturas) y bolsas flexibles herméticas, y materiales agrícolas.

25 Barnices y dispersiones acuosas

- Barnices

30 Las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden usarse como barniz. El barniz incluye las partículas de poliolefina modificada y un disolvente. Los ejemplos de los disolventes incluyen disolventes de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, disolventes de hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano, disolventes de hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano y decahidronaftaleno, y disolventes de hidrocarburos clorados tales como clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tetracloroetileno.

35 Los disolventes pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más en combinación.

La concentración de sólido en el barniz es habitualmente del 1 al 99% en peso, y preferiblemente del 10 al 90% en peso.

40 Cuando sea necesario, puede usarse una mezcla del disolvente anterior y una cantidad apropiada de un mal disolvente. Los ejemplos de los malos disolventes incluyen disolventes de alcohol tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol y terc-butanol, disolventes de cetona tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona, disolventes de éster tales como acetato de etilo y ftalato de dimetilo, y disolventes de éter tales como dimetil éter, dietil éter, di-namil éter, tetrahidrofurano y dioxianisol. La cantidad del mal disolvente puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso del disolvente anterior.

- Dispersiones acuosas

50 Las partículas de poliolefina modificada de la invención pueden usarse como dispersión acuosa. En este caso, es particularmente preferible que el monómero injertado en las partículas de poliolefina modificada sea un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo carboxilo en la misma molécula. Una dispersión acuosa de este tipo puede producirse mediante un método conocido, por ejemplo, neutralizando los grupos carboxilo con un neutralizador según se requiera, y dispersando las partículas en agua. Los ejemplos de los neutralizadores incluyen amoniaco, monometilamina, monoetilamina, dimetilamina, trimetilamina, trietilamina, etildimetilamina, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

60 Cuando sea necesario, es posible usar un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico o un agente antiespumante. Como componente opcional, también puede usarse cualquiera de los disolventes mencionados anteriormente en el presente documento en la sección de "barnices". Es decir, la dispersión acuosa incluye las partículas de poliolefina modificada o una sal de las partículas de poliolefina modificada con el neutralizador, y agua, y puede incluir además opcionalmente, por ejemplo, un tensioactivo tal como un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico o un tensioactivo catiónico, un agente antiespumante, y cualquiera de los disolventes descritos en la sección de "barnices".

65 Los barnices o las dispersiones acuosas pueden usarse de manera adecuada como aglutinantes o agentes

dispersantes para aditivos tales como agentes antidesgaste, agentes auxiliares de coloración y pigmentos para recubrimientos y tintas usadas en diversos campos tales como automóviles, componentes eléctricos y electrónicos, materiales de construcción y de acondicionamiento, agentes antibloqueo, aditivos de recubrimiento antiherrumbre, agentes de imprimación, agentes de recubrimiento y adhesivos, agentes de pulido para el suelo, eras para coches y también como agentes de encolado para fibras de vidrio o fibras de carbono, suavizantes de papel, aditivos de recubrimiento de papel, agentes de desmoldeo para moldeo de caucho y espumación de uretano, y agentes de liberación de tóner.

Ejemplos

A continuación en el presente documento se describirá la presente invención basándose en ejemplos. Sin embargo, el alcance de la invención no se limita a tales ejemplos.

En los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación, se realizaron métodos de análisis de las siguientes maneras.

(1) Número de orificios de 0,05-0,2 μm en la superficie de partículas

Con el uso de microscopio electrónico de barrido JSM-6380 fabricado por JEOL Ltd., se observaron tres porciones de la superficie de las partículas que parecían tener el mayor número de orificios de 0,05 μm -0,2 μm en una región cuadrada de 1 μm en un campo de visión de 10 μm X 13 μm con un aumento de 10000 veces, y se determinó el número más grande de tales orificios.

Se analizó cada una de las tres porciones individuales de la siguiente manera. Se observó la superficie de las partículas con microscopio electrónico de barrido JSM-6380 en un campo de visión de 10 μm X 13 μm con un aumento de 10000 veces. Se seleccionaron tres porciones de la superficie de partícula que parecían tener el mayor número de orificios de 0,05 μm -0,2 μm en una región cuadrada de 1 μm , y se determinaron los números de tales orificios.

(2) Medición del contenido de alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos y del contenido de compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos

Se colocó una muestra que pesaba 20 mg (o 10 mg) en una botella de vial de 20 ml, que después se cerró herméticamente. Se calentó la muestra a 190°C durante 30 minutos con el uso de un muestreador del espacio de cabeza, y se analizó el gas de espacio de cabeza mediante cromatografía de gases-espectroscopía de masas.

Por ejemplo, en la medición del contenido de alcohol t-butílico (t-BuOH) como alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos, se determinó la cantidad del alcohol generada mediante un método de curva de calibración absoluta con respecto al área de un pico a un tiempo de retención de 6,54 minutos en un cromatograma de iones extraídos obtenido usando un ión de escisión (m/z 59) característico del espectro de masa del alcohol t-butílico.

En el caso de alcohol isopropílico (IPA), se determinó la cantidad mediante un método de curva de calibración absoluta con respecto al área de un pico a un tiempo de retención de 6,9 minutos.

En la medición del contenido de benceno como compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos, se determinó la cantidad del compuesto generada mediante un método de curva de calibración absoluta con respecto al área de un pico a un tiempo de retención de 7,5 minutos.

(3) Viscosidad intrínseca ($[\eta]$)

Se disolvió una muestra en decalina para dar una disolución diluida. Con un medidor de viscosidad automático equipado con un viscosímetro Ubbelohde, se midió la viscosidad específica a 135°C y se calculó la viscosidad intrínseca.

(4) Retirada de ácido carboxílico insaturado no injertado

Se realizó la siguiente operación para retirar completamente ácido carboxílico insaturado sin reaccionar a partir de partículas de poliolefina modificada tras la reacción. Se añadieron aproximadamente 50 ml de xileno a 1 g de las partículas de poliolefina modificada. Se disolvieron las partículas mediante calentamiento en un matraz equipado con un condensador de reflujo. A continuación, se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente. Se añadió acetona para precipitar la poliolefina modificada, que se recuperó mediante filtración y se secó.

(5) Cantidad de injerto mediante monómero injertado

Se determinó la cantidad de injerto mediante ácido carboxílico insaturado como monómero injertado de la siguiente

manera.

5 Se prensó en caliente la poliolefina modificada limpia de ácido carboxílico insaturado no injertado a 250°C para formar una película. Se midió un espectro de absorción de infrarrojos de esta película y se determinó la cantidad de injerto mediante el ácido carboxílico insaturado basándose en la absorción a cerca de 1790 cm^{-1} o cerca de 1860 cm^{-1} . Se convirtió el valor obtenido a un valor de $^1\text{H-RMN}$ usando una curva de calibración previamente preparada que representaba una correlación entre valores de $^1\text{H-RMN}$ y valores de espectroscopía de absorción de infrarrojos.

10 Cuando el monómero injertado era distinto de ácido carboxílico insaturado, se midió la cantidad de injerto mediante $^1\text{H-RMN}$ de la poliolefina modificada limpia de monómero no injertado.

(6) Tamaño de partícula promedio

15 Para partículas de poliolefina de muestra y partículas de poliolefina modificada de muestra que se espera que tengan un tamaño de partícula promedio de menos de 1000 μm , se determinó el tamaño de partícula promedio mediante un método de dispersión y difracción por láser usando etanol como medio de dispersión. Cuando el tamaño de partícula promedio esperado era de 1000 μm o superior, se mezclaron las partículas de poliolefina con una cantidad muy pequeña de negro de carbono como agente antiestático y se clasificaron usando ocho tamices
20 que tenían tamaños de abertura de malla de 100 μm , 180 μm , 355 μm , 850 μm , 1180 μm , 1400 μm , 1700 μm y 2800 μm . Basándose en los resultados, se determinó la mediana del diámetro como el tamaño de partícula promedio mediante un método habitual.

(7) Punto de fusión (Tf)

25 Se determinó el punto de fusión (Tf) de partículas de poliolefina mediante análisis térmico diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Específicamente, se acondicionaron partículas de muestra en una bandeja de aluminio y se calentaron hasta 200°C a una tasa de 10°C/min, y la temperatura superior de pico de un pico de fusión que tenía ΔH de 1 J/g o superior que se registró durante el calentamiento se tomó como punto de fusión.
30

(8) Velocidad de flujo del fundido (MFR)

35 Se midió la velocidad de flujo del fundido (MFR) de partículas de poliolefina a 230°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238.

Para partículas de un copolímero de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, se realizó la medición a 260°C y bajo una carga de 5 kg.

(9) Abreviaturas de peróxidos orgánicos

40 Las abreviaturas de peróxidos orgánicos usadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos indican los siguientes compuestos o productos.

45 PBI: monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I)

PBZ: peroxibenzoato de t-butilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL Z)

50 NP-BMT: mezcla de peróxido de benzoilo, peróxido benzoil-m-metilbenzoilo y peróxido de m-toluóilo (contenido de oxígeno activo teórico = 6,05%, NOF CORPORATION, NYPER (marca registrada) BMT-K40, disolución en xileno al 40%)

(10) Evaluación de la resistencia a la oxidación de partículas de poliolefina modificada en las que se adsorbió antioxidante

55 Se añadieron partículas de poliolefina modificada que pesaban 1 g a una disolución de 1 g de tetrakis(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol (IRGANOX 1010 fabricado por BASF Corporation) como antioxidante en 9 g de tetrahidrofurano. Se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas y de ese modo se impregnaron las partículas de polímero modificado con injerto con el antioxidante. A continuación, se filtró la mezcla a través de un filtro de vidrio G2 y se secaron las partículas de poliolefina modificada a temperatura ambiente.
60 continuación, se añadieron 0,5 g de las partículas de poliolefina modificada resultantes a 5 g de metanol, y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 10 minutos para eliminar el antioxidante libre que se adhería a la superficie de las partículas de poliolefina modificada. En una atmósfera de oxígeno, se midió el tiempo de inducción de oxidación de las partículas de poliolefina modificada con antioxidante adsorbido a 200°C cuando las partículas de poliolefina modificada eran un homopolímero de propileno o un copolímero al azar de propileno-etileno, o a 250°C
65 cuando las partículas de poliolefina modificada eran un copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1.

Los presentes inventores consideran que un tiempo de inducción de oxidación prolongado (es decir, alta resistencia a la oxidación) medido en los ejemplos es equivalente a una impregnación y adsorción suficientes del antioxidante en los orificios.

5

(11) Medición del contenido de gel

Se añadieron aproximadamente 0,3 g de la poliolefina modificada a un recipiente compuesto por un calibrador de metal de 330 de malla y se añadieron 100 ml de xileno. Se calentó la mezcla a reflujo durante 2 horas. Se secó el gel retenido en el calibrador de metal con una secadora de vacío a 120°C durante 12 horas y se midió el peso del mismo. Se determinó la razón (porcentaje) del peso del gel con respecto al peso inicial de la muestra como contenido de gel.

10

(12) Viscosidad compleja ($|\eta^*|$)

15

Se formó una probeta, en forma de una placa de disco, que tenía 2 mm de grosor y 25 mm de diámetro, mediante moldeo por prensado. Con el uso de un viscoelastómetro Physica MCR301 fabricado por Anton Paar, se realizó la medición con una deformación del 1% a una frecuencia angular en el intervalo de 100 rad/s a 0,1 rad/s. Se determinó la razón de la viscosidad compleja a 0,1 rad/s con respecto a aquella a 10 rad/s.

20

En este caso, la temperatura de medición era de 260°C en el ejemplo 7 y el ejemplo comparativo 4 que implicaron partículas de un copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, y era de 170°C en otros ejemplos y ejemplos comparativos.

[Ejemplo 1]

25

Se cargó un autoclave de 1 l con 100 partes en peso de partículas de un copolímero al azar de propileno-etileno que tenían una MFR de 0,4 (g/10 min), un punto de fusión de 145°C y un tamaño de partícula promedio de 250 μm . Mientras se realizaba la agitación en una atmósfera de nitrógeno, se calentaron las partículas en un baño de aceite a 120°C. En esta condición, se añadieron gota a gota de manera simultánea en el autoclave una disolución de 7,5 partes en peso de anhídrido maleico en 26 partes en peso de tolueno y una disolución de 3,4 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico en 3,5 partes en peso de tolueno. El tiempo requerido para la adición gota a gota fue de 4 horas para la disolución en tolueno de anhídrido maleico y de 1 hora y 40 minutos para la disolución en tolueno de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo. Tras completarse la adición gota a gota de la disolución en tolueno de anhídrido maleico, se continuaron el calentamiento y la agitación durante 1 hora y después se consideró que la reacción se había completado. Durante la reacción, el autoclave estaba herméticamente cerrado. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se añadieron 280 partes en peso de acetona al mismo. Volvió a cerrarse herméticamente el autoclave y se calentó el sistema en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora mientras se realizaba la agitación. Tras completarse el calentamiento, se enfrió el sistema y se filtró. Se repitieron estas operaciones 3 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas. La tabla 1-1 describe las cantidades de las materias primas y las condiciones de injerto.

30

35

40

45

En la tabla 1-1, *1 en la fila de tiempo de reacción significa que en primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 120°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido orgánico a lo largo de un periodo de 1 hora y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

50

Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-1.

[Ejemplo 2]

Se repitieron los procedimientos en el ejemplo 1, excepto porque se sustituyeron 3,4 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) por 3,7 partes en peso de peroxibenzoato de t-butilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL Z) y se cambió la temperatura de calentamiento por 125°C. La tabla 1-1 describe las cantidades de las materias primas y las condiciones de injerto.

55

Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-1.

60

[Ejemplo comparativo 1]

Se repitieron los procedimientos en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo desde 3,4 partes en peso hasta 6,1 partes en peso. La tabla 1-3 describe las cantidades de las materias primas y las condiciones de injerto.

65

Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-3.

[Ejemplo comparativo 2]

5 Se cargó un autoclave de 1 l con 100 partes en peso de las mismas partículas de un copolímero al azar de propileno-etileno tal como se usaron en el ejemplo 1. Mientras se realizaba la agitación a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno, se añadieron gota a gota una disolución de 5 partes en peso de anhídrido maleico en 17 partes en peso de tolueno, y 11 partes en peso de una disolución en xileno al 40% de una mezcla de peróxido orgánico de benzoílo peróxido, peróxido de benzoil-m-metilbenzoílo y peróxido de m-toluoílo (NOF CORPORATION, nombre comercial NYPER (marca registrada) BMT-K40). Se agitó la mezcla durante 30 minutos y después se realizó la reacción calentando la mezcla en un baño de aceite a 100°C durante 4 horas. Durante la reacción, el autoclave estaba herméticamente cerrado. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido en el autoclave. Se añadió acetona para ajustar el volumen total hasta 1 l y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 10 minutos y se filtró. Se repitieron estas operaciones 4 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas. La tabla 1-3 describe las cantidades de las materias primas y las condiciones de injerto. En la tabla 1-3, ² en la fila de cantidad de tolueno (para disolver peróxido) significa que dado que este ejemplo comparativo usó xileno, en lugar de tolueno, como disolvente para suministrar los peróxidos orgánicos, el valor descrito en la fila de cantidad de tolueno (para disolver peróxido) indica la cantidad de xileno presente en la disolución en xileno.

20 Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-3.

[Ejemplo 3]

25 Se cargó un recipiente resistente a la presión de 20 ml de volumen con 100 partes en peso de las mismas partículas de un copolímero al azar de propileno-etileno tal como se usaron en el ejemplo 1, 10 partes en peso de anhídrido maleico y 3,2 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico. Tras purgarse el interior con nitrógeno, se añadieron 8,7 partes en peso de tolueno y se cerró el recipiente herméticamente. Se realizó la reacción calentando la mezcla en un baño de aceite a 120°C durante 5 horas. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido en el recipiente resistente a la presión y se sometió al mismo tratamiento posterior que en el ejemplo 1. La tabla 1-1 describe las cantidades de las materias primas y las condiciones de injerto.

35 Las propiedades de las partículas de polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenidas se describen en la tabla 2-1.

[Ejemplo 4]

40 Se cargó una mezcladora planetaria de 2 l de volumen (PLM-2 fabricada por INOUE MFG., INC.) con 100 partes en peso de partículas de un homopolímero de propileno que tenían una MFR de 0,6 (g/10 min), un punto de fusión de 160°C y un tamaño de partícula promedio de 380 µm. Mientras se realizaba la agitación en una atmósfera de nitrógeno, se calentaron las partículas en un baño de aceite a 125°C. En esta condición, se añadió gota a gota una disolución de 8,3 partes en peso de anhídrido maleico en 35 partes en peso de tolueno a la mezcladora planetaria a lo largo de un periodo de 4 horas. Después de 30 minutos desde el comienzo de la adición gota a gota de la disolución en tolueno de anhídrido maleico, se comenzó la adición gota a gota de una disolución de 6,8 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico en 3,5 partes en peso de tolueno y se añadió gota a gota el volumen total de la misma en 2 horas y 40 minutos. Tras completarse la adición gota a gota de la disolución en tolueno de anhídrido maleico, se continuaron el calentamiento y la agitación durante 1 hora y después se consideró que la reacción se había completado. Durante la reacción, el interior de la mezcladora planetaria era constantemente una atmósfera de nitrógeno. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido y se añadió a un autoclave. Después de añadirse 280 partes en peso de acetona, se cerró el autoclave de manera estanca. Se calentó el sistema en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora mientras se realizaba la agitación. Tras completarse el calentamiento, se enfrió el sistema y se filtró. Se repitieron estas operaciones 3 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas.

55 Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-2.

60 En la tabla 1-2, ³ en la fila de tiempo de reacción significa que en primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 125°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas y, después de 30 minutos desde el comienzo de la adición gota a gota de anhídrido maleico, se añadió gota a gota la disolución en tolueno del peróxido en 2 horas y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

[Ejemplo 5]

65 Se cargó una mezcladora planetaria de 2 l de volumen (PLM-2 fabricada por INOUE MFG., INC.) con 100 partes en peso de las mismas partículas tal como se usaron en el ejemplo 4, específicamente, partículas de un homopolímero

de propileno que tenían una MFR de 0,6 (g/10 min) y un tamaño de partícula promedio de 380 μm . Mientras se realizaba la agitación en una atmósfera de nitrógeno, se calentaron las partículas en un baño de aceite a 140°C. En esta condición, se añadieron gota a gota de manera simultánea una disolución de 8,3 partes en peso de anhídrido maleico en 35 partes en peso de tolueno y una disolución de 6,8 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico en 3,5 partes en peso de tolueno a la mezcladora planetaria. El tiempo requerido para la adición gota a gota fue de 4 horas para la disolución en tolueno de anhídrido maleico y de 2 horas y 40 minutos para la disolución en tolueno de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo. Tras completarse la adición gota a gota de la disolución en tolueno de anhídrido maleico, se continuaron el calentamiento y la agitación durante 1 hora y después se consideró que la reacción se había completado. Durante la reacción, el interior de la mezcladora planetaria era constantemente una atmósfera de nitrógeno. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido y se añadió a un autoclave. Después de añadirse 280 partes en peso de acetona, se cerró el autoclave de manera estanca. Se calentó el sistema en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora mientras se realizaba la agitación. Tras completarse el calentamiento, se enfrió el sistema y se filtró. Se repitieron estas operaciones 3 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas.

Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-2.

En la tabla 1-2, ⁴ en la fila de tiempo de reacción significa que en primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 140°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido a lo largo de un periodo de 2 horas y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

[Ejemplo 6]

Se cargó un recipiente de vidrio de 300 ml de volumen con 100 partes en peso de partículas de un homopolímero de propileno que tenían una MFR de 2 (g/10 min), un punto de fusión de 160°C y un tamaño de partícula promedio de 4 mm, una disolución de 8,3 partes en peso de anhídrido maleico en 35 partes en peso de tolueno, y 6,8 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico. Se purgó el recipiente con nitrógeno y se calentó la mezcla en un baño de aceite a 125°C durante 5 horas, realizando de ese modo la reacción. Durante la reacción, el interior del recipiente de vidrio era constantemente una atmósfera de nitrógeno. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido y se combinó con 280 partes en peso de acetona. Se agitó la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 10 minutos y se filtró. Se repitieron estas operaciones 4 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas.

Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-2.

Las partículas de homopolímero de propileno usadas en este ejemplo eran gránulos, a diferencia de las partículas de polímero usadas en otros ejemplos.

[Ejemplo 7]

Se cargó una mezcladora planetaria de 2 l de volumen (PLM-2 fabricada por INOUE MFG., INC.) con 100 partes en peso de partículas de un copolímero de 4-metilpenteno-1 y deceno-1 que tenían un contenido en unidad de deceno-1 del 3% en peso, una MFR de 5 g/10 min, un tamaño de partícula promedio de 380 μm y un punto de fusión de 232°C, una disolución de 5 partes en peso de anhídrido maleico en 17 partes en peso de tolueno, y 1,3 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido. Se purgó el interior con nitrógeno y se calentó la mezcla en un baño de aceite a 150°C durante 1 hora, realizando de ese modo la reacción. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido en la mezcladora planetaria. Se añadió acetona para ajustar el volumen total hasta 1 l y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 10 minutos y se filtró. Se repitieron estas operaciones 4 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas.

Las propiedades del copolímero de 4-metilpenteno-1 y deceno-1 modificado con anhídrido maleico se describen en la tabla 2-2.

[Ejemplo comparativo 3]

Se añadieron 2 partes en peso de anhídrido maleico y 0,5 partes en peso de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (NOF CORPORATION, PERHEXA 25B) como peróxido a 100 partes en peso de las mismas partículas tal como se usaron en el ejemplo 1, específicamente, partículas de un copolímero al azar de propileno-etileno que tenían una MFR de 0,4 (g/10 min), un punto de fusión de 145°C y un tamaño de partícula promedio de 250 μm . Se combinó la mezcla en seco y se amasó con una prensa extrusora de doble husillo ajustada a 230°C para dar una poliolefina modificada.

Las propiedades del polipropileno modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-3.

[Ejemplo comparativo 4]

5 Se cargó un recipiente resistente a la presión de 20 ml de volumen con 100 partes en peso de las mismas partículas de un copolímero de 4-metilpenteno-1 y deceno-1 tal como se usaron en el ejemplo 7, 5 partes en peso de anhídrido maleico y 3,1 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido. Se purgó el interior con nitrógeno y se añadieron 17 partes en peso de tolueno. Después se cerró el recipiente herméticamente y se calentó la mezcla en un baño de aceite a 125°C durante 5 horas, realizando de ese modo la reacción. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido en el recipiente resistente a la presión y se sometió al mismo tratamiento posterior que en el ejemplo 7.

10

Las propiedades del copolímero de 4-metilpenteno-1 y deceno-1 modificado con anhídrido maleico obtenido se describen en la tabla 2-3.

[Tabla 1-1]

Tabla 1-1

	Unidad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Polioléfina	Partes en peso	100	100	100
	Tipo	Copolimero al azar de propileno-etileno (punto de fusión de 145°C, tamaño de partícula promedio de 250 µm)	Copolimero al azar de propileno-etileno (punto de fusión de 145°C, tamaño de partícula promedio de 250 µm)	Copolimero al azar de propileno-etileno (punto de fusión de 145°C, tamaño de partícula promedio de 250 µm)
Materias primas	Monómero injertado	7,5	7,5	10
	Tipo	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico
	Peróxido	3,4	3,7	3,2
	Tipo	PBI	PBZ	PBI
	Peso molecular de resto alcoxilo de radical que constituye la molécula	73 y 103	73	73 y 103
	Peso molecular de resto de hidrocarburo aromático de radical que constituye la molécula	-	121	-
	(Número de moles de monómero injertado) + (número de moles de peróxido)	4	4	5,7
	Cantidad de tolueno (para disolver monómero injertado)	26	26	-
	Cantidad de tolueno (para disolver peróxido)	3,5	3,5	8,7
	Temperatura de reacción	120 °C	125	120
Tiempo de reacción	h	5'1	5	

*1) En primer lugar se alimentó el homopolimero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 120°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido a lo largo de un periodo de 1 hora y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

[Tabla 1-2]

Tabla 1-2

	Unidad	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Polioléfina	Partes en peso	100	100	100	100
Tipo	-	Homopolímero de propileno (MFR = 0,6, punto de fusión de 160°C, tamaño de partícula promedio = 380 µm)	Homopolímero de propileno (MFR = 0,6, punto de fusión de 160°C, tamaño de partícula promedio = 380 µm)	Homopolímero de propileno (MFR = 2, punto de fusión de 160°C, tamaño de partícula promedio = 4 mm)	Copolímero de 4-metilpenteno-1 deceno-1 (punto de fusión de 232°C, tamaño de partícula promedio de 380 µm)
Monómero injertado	Partes en peso	8,3	8,3	8,3	5
Tipo		Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico
Peróxido	Partes en peso	6,8	6,8	6,8	1,3
Tipo	-	PBI	PBI	PBI	PBI
Peso molecular de resto alcóxido de radical que constituye la molécula	-	73 y 103	73 y 103	73 y 103	73 y 103
Peso molecular de resto de hidrocarburo aromático de radical que constituye la molécula	-	-	-	-	-
(Número de moles de monómero injertado) ÷ (número de moles de peróxido)	-	2,25	2,25	2,25	6,9
Cantidad de tolueno (para disolver monómero injertado)	Partes en peso	35	35	35	4,4
Cantidad de tolueno (para disolver peróxido)	Partes en peso	3,5	3,5	-	-
Temperatura de reacción	°C	125	140	125	150
Tiempo de reacción	h	5 ³	5 ⁴	5	1

*3) En primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 125°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas y, después de 30 minutos desde el comienzo de la adición gota a gota de anhídrido maleico, se añadió gota a gota la disolución en tolueno del peróxido a lo largo de un periodo de 2 horas y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

*4) En primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 140°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido a lo largo de un periodo de 2 horas y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

[Tabla 1-3]

Tabla 1-3

	Unidad	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Polioléfina	Partes en peso	100	100	100	100
Tipo	-	Copolímero al azar de propileno-etileno (punto de fusión de 145°C, tamaño de partícula promedio de 250 mm)	Copolímero al azar de propileno-etileno (punto de fusión de 145°C, tamaño de partícula promedio de 250 mm)	Copolímero al azar de propileno-etileno (punto de fusión de 145°C, tamaño de partícula promedio de 250 mm)	Copolímero de 4-metilpenteno-1 deceno-1 (punto de fusión de 232°C, tamaño de partícula promedio de 380 mm)
Monómero injertado	Partes en peso	7,5	5	2	5
Tipo	-	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Anhídrido maleico
Peróxido	Partes en peso	6,1	4,5	0,5	3,1
Tipo	-	PBI	NP-BMT	PH25B	PBI
Peso molecular de resto alcoxilo de radical que constituye la molécula	-	73 y 103	-	73 y 144	73 y 103
Peso molecular de resto de hidrocarburo aromático de radical que constituye la molécula	-	-	121 y 135	-	-
(Número de moles de monómero injertado) + (número de moles de peróxido)	-	2,25	3	5,9 ⁵	3
Cantidad de tolueno (para disolver monómero injertado)	Partes en peso	17	17	-	17
Cantidad de tolueno (para disolver peróxido)	Partes en peso	3,5	6,7 ²	-	-
Temperatura de reacción	°C	120	100	180	125
Tiempo de reacción	h	5 ¹	4	6	5

*1) En primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 120°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de anhídrido maleico a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido a lo largo de un periodo de 1 hora y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

*2) Se usó peróxido comercializado como disolución en xileno (se usaron 11,2 partes en peso de una disolución en xileno al 40% de una mezcla de benzoilo peróxido, peróxido de benzilo-m-metilbenzoilo y peróxido de m-toluilo, nombre comercial NYPHER (marca registrada) BMT-K40 fabricado por NOF CORPORATION). Dado que este ejemplo comparativo usó xileno, en lugar de tolueno, como disolvente para disolver los peróxidos, el valor descrito en la fila de "cantidad de tolueno (para disolver peróxido)" indica la cantidad de xileno presente en la disolución en xileno.

*5) Dado que 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano contiene dos enlaces peróxido por molécula, el valor indicado es el doble del valor de (número de moles de monómero injertado) ÷ (número de moles de peróxido).

*6) Amasado con una prensa extrusora de doble husillo.

[Tabla 2-1]

Tabla 2-1

	Cantidad de injerto (x) (convertida a RMN)	Unidad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Propiedades de partículas de poliolefina modificada con ácido	$[\eta]$	% en peso	3,5	3,2	1,7
	$\log_{10}([\eta]/\text{dl}\cdot\text{g}^{-1})$	dl/g	0,65	0,64	1,21
	$\log_{10}([\eta]/\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}) + 0,15x$	-	-0,19	-0,19	0,08
	Número de orificios de 0,05 - 0,2 μm en región cuadrada de 1 μm (números máximos en tres porciones observadas)	-	0,33	0,29	0,34
	Tamaño de partícula promedio	Orificios	10	15	11
	t-BuOH	Orificios	10	12	9
	IPA	Orificios	6	10	8
	Benceno	μm	250	260	250
	Contenido en gel	$\mu\text{g/g}$	45	20	30
	$[\eta^*](0,1 \text{ rad/s})$	$\mu\text{g/g}$	1700	-	1600
	$[\eta^*](1 \text{ rad/s})$	$\mu\text{g/g}$	-	13	-
	$[\eta^*](10 \text{ rad/s})$	% en peso	0,2	0,2	0
	$[\eta^*](0,1 \text{ rad/s}) \div [\eta^*](10 \text{ rad/s})$	Pa·s	240	230	21000
$1 + 0,07 X (\log_{10}([\eta^*] a (1 \text{ rad/s}) / \text{Pa}\cdot\text{s}))^{3,4}$	Pa·s	200	190	9200	
Tiempo de inducción de la oxidación (min)	Pa·s	170	170	3000	
	-	1,4	1,4	7,0	
	-	2,2	2,2	8,6	
Evaluación	min	14	20	15	

[Tabla 2-2]

Tabla 2-2

	Unidad	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	
Propiedades de partículas de poliolefina modificada con ácido	Cantidad de injerto (x) (convertida a RMN)	3,2	4,0	1,9	1,1	
	$[\eta]$	0,57	0,46	0,81	2,6	
	$\log_{10}([\eta]/[\eta]_0)$	-0,24	-0,34	-0,09	0,41	
	$\log_{10}([\eta]/[\eta]_0) + 0,15x$	0,24	0,26	0,19	0,58	
	Número de orificios de 0,05 - 0,2 μm en región cuadrada de 1 μm (números máximos en tres porciones observadas)	Orificios	13	10	0	10
		Orificios	10	10	0	9
		Orificios	9	10	0	8
	Tamaño de partícula promedio	μm	380	380	4000	380
	t-BuOH	$\mu\text{g/g}$	70	55	240	83
	IPA	$\mu\text{g/g}$	1200	900	1400	1100
	Benceno	$\mu\text{g/g}$	-	-	-	-
	Contenido en gel	% en peso	0	0	0	0,6
	$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-	-	12200
	$ \eta^* (1 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-	-	5890
	$ \eta^* (10 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-	-	1980
$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s}) \div \eta^* (10 \text{ rad/s})$ $1 + 0,07 X (\log_{10}(\eta^* \text{ a } (1 \text{ rad/s}) / \text{Pa}\cdot\text{s}))^{3,4}$	-	-	-	-	6,2	
Tiempo de inducción de la oxidación (min)	min	25	20	< 1	3 (250°C)	
Evaluación						

[Tabla 2-3]

Tabla 2-3

	Unidad	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	
Propiedades de partículas de poliolefina modificada con ácido	Cantidad de injerto (x) (convertida a RMN)	3,9	0,3	0,7	1,1	
	$[\eta]$	No medible	2,5	0,95	No medible	
	$\log_{10}([\eta]/dl \cdot g^{-1})$	-	0,40	-0,02	-	
	$\log_{10}([\eta]/dl \cdot g^{-1}) + 0,15x$	-	0,44	0,08	-	
	Número de orificios de 0,05 - 0,2 μm en región cuadrada de 1 μm (números máximos en tres porciones observadas)	Orificios	11	0	-	12
		Orificios	10	0	-	11
		Orificios	10	0	-	8
	Tamaño de partícula promedio	μm	250	250	-	380
	t-BuOH	$\mu g/g$	60	-	-	90
	IPA	$\mu g/g$	2100	-	-	1700
	Benceno	$\mu g/g$	-	15	-	-
	Contenido en gel	% en peso	26	0,1	0	70
	$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s})$	Pa·s	770	-	-	18000
	$ \eta^* (1 \text{ rad/s})$	Pa·s	400	-	-	4400
	$ \eta^* (10 \text{ rad/s})$	Pa·s	210	-	-	1090
$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s}) \div \eta^* (10 \text{ rad/s})$ $1 + 0,07 X (\log_{10}(\eta^* a (1 \text{ rad/s}) / Pa \cdot s))^{3,4}$	-	3,7	-	-	16,5	
Tiempo de inducción de la oxidación (min)	-	2,8	-	-	6,7	
Evaluación	min	11	5	-	2 (250°C)	

[Ejemplo 8]

Se cargó un autoclave de 1 l con 100 partes en peso de partículas de un homopolímero de propileno (punto de fusión: 160°C) que tenían una MFR de 0,6 (g/10 min) y un tamaño de partícula promedio de 380 µm. Mientras se realizaba la agitación a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno, se añadieron gota a gota de manera simultánea una disolución de 5 partes en peso de alil glicidil éter en 17 partes en peso de tolueno, y una disolución de 2,6 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico en 3,5 partes en peso de tolueno a lo largo de un periodo de aproximadamente 20 minutos. Tras completarse la adición gota a gota, se continuó la agitación durante 30 minutos y después se realizó la reacción calentando la mezcla en un baño de aceite a 125°C durante 5 horas. Durante la reacción, el autoclave estaba herméticamente cerrado. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se extrajo el contenido en el autoclave. Se añadió acetona para ajustar el volumen total hasta 1 l y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 10 minutos y se filtró. Se repitieron estas operaciones 4 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas.

Se seleccionaron aleatoriamente tres porciones de la superficie de las partículas de polipropileno con injerto de alil glicidil éter obtenidas tal como se describió anteriormente y se observaron en un campo de visión de 10 µm X 13 µm. Como resultado, el número máximo de orificios que tenían un tamaño de 0,05 µm a 0,2 µm presentes en una región cuadrada de 1 µm de la superficie de partícula era de 25. Los números máximos de tales orificios en las tres porciones respectivas eran de 25, 20 y 18.

En las partículas de polipropileno con injerto de alil glicidil éter, la cantidad de injerto mediante alil glicidil éter era del 1,9% en peso y el tamaño de partícula promedio era de 380 µm.

El tiempo de inducción de la oxidación de las partículas de polipropileno con injerto de alil glicidil éter medido mediante el método descrito en (10) era de 13 minutos.

Además, se midió el contenido de alcohol t-butílico como alcohol producido mediante la descomposición del peróxido orgánico mediante la cromatografía de gases de espacio de cabeza y se encontró que era de 50 µg por 1 g de las partículas de polipropileno modificado con alil glicidil éter, y se encontró que el contenido de alcohol isopropílico era de 1550 µg.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de las partículas de polipropileno con injerto de alil glicidil éter era de 0,95 dl/g.

[Ejemplos 9 a 13]

Se obtuvieron partículas de polipropileno modificado de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto porque se cambiaron condiciones tales como los tipos de monómero injertado y el peróxido orgánico, y las cantidades de materias primas, tal como se describe en las tablas 3-1 y 3-2 a continuación. Los resultados de los análisis de las partículas de polipropileno modificado obtenidas se exponen en la tabla 4-1 y la tabla 4-2 a continuación.

[Ejemplo 14]

Se cargó un autoclave de 1 l con 100 partes en peso de las mismas partículas tal como se usaron en el ejemplo 8, específicamente, partículas de un homopolímero de propileno que tenían una MFR de 0,6 (g/10 min) y un tamaño de partícula promedio de 380 µm. Mientras se realizaba la agitación en una atmósfera de nitrógeno, se calentaron las partículas en un baño de aceite a 125°C. En esta condición, se añadieron gota a gota de manera simultánea una disolución de 15 partes en peso de alil glicidil éter en 35 partes en peso de tolueno, y una disolución de 12 partes en peso de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo (NOF CORPORATION, PERBUTYL I) como peróxido orgánico en 3,5 partes en peso de tolueno al autoclave. El tiempo requerido para la adición gota a gota fue de 4 horas para la disolución en tolueno de alil glicidil éter y de 2 horas y 40 minutos para la disolución en tolueno de monocarbonato de t-butilo y peroxiisopropilo. Tras completarse la adición gota a gota de la disolución en tolueno de alil glicidil éter, se continuaron el calentamiento y la agitación durante 1 hora y después se consideró que la reacción se había completado. Durante la reacción, el autoclave estaba herméticamente cerrado. Tras completarse la reacción, se enfrió el sistema y se añadieron 280 partes en peso de acetona al mismo. Se cerró el autoclave de manera estanca de nuevo y se calentó el sistema en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora mientras se realizaba la agitación. Tras completarse el calentamiento, se enfrió el sistema y se filtró. Se repitieron estas operaciones 3 veces en total y se secó el producto a vacío a 60°C durante 5 horas. Las propiedades del polipropileno modificado con alil glicidil éter obtenido se describen en la tabla 4-2.

En la tabla 3-2, * en la fila de tiempo de reacción significa que en primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 125°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de alil glicidil éter a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido orgánico a lo largo de un periodo de 2 horas y 40 minutos y se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

[Tabla 3-1]

Tabla 3-1

		Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Poliolefina	Partes en peso	100	100	100	100
	Tipo	Homopolímero de propileno (punto de fusión de 160°C, MFR = 0,6, tamaño de partícula promedio de 380 µm)	Homopolímero de propileno (punto de fusión de 160°C, MFR = 0,6, tamaño de partícula promedio de 380 µm)	Homopolímero de propileno (punto de fusión de 160°C, MFR = 5,4, tamaño de partícula promedio de 230 µm)	
Monómero injertado	Partes en peso	5	5	5	5
Materias primas	Tipo	Alil glicidil éter	Metacrilato de 2-hidroxiethyl	N,N-dimetilamino-metacrilamida	Alil glicidil éter
	Peróxido	Partes en peso	2,6	2,3	2,6
	Tipo	-	PBI	PBI	PBI
	Peso molecular de resto alcóxido de radical que constituye la molécula	-	73 y 103	73 y 103	73 y 103
	Peso molecular de resto de hidrocarburo aromático de radical que constituye la molécula	-	-	-	-
	(Número de moles de monómero injertado) ÷ (número de moles de peróxido)	-	3	3	3
	Cantidad de tolueno (para disolver monómero injertado)	Partes en peso	17	17	17
	Cantidad de tolueno (para disolver peróxido)	Partes en peso	3,5	3,5	3,5
	Temperatura de reacción	°C	125	125	125
	Tiempo de reacción	h	5	5	5
Condiciones de injerto					

[Tabla 3-2]

Tabla 3-2

	Polioléfina	Unidad	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
	Partes en peso	Partes en peso	100	100	100
	Tipo	-	Homopolímero de propileno (punto de fusión de 160°C, MFR = 3,1, tamaño de partícula promedio de 1300 µm)	Homopolímero de propileno (punto de fusión de 160°C, MFR = 0,6, tamaño de partícula promedio de 380 µm)	Homopolímero de propileno (punto de fusión de 160°C, MFR = 0,6, tamaño de partícula promedio de 380 µm)
	Monómero injertado	Partes en peso	5	5	15
	Tipo	-	Alli glicidil éter	Alli glicidil éter	Alli glicidil éter
Materias primas	Peróxido	Partes en peso	2,6	2,6	11,3
	Tipo	-	PBI	PBZ	PBZ
	Peso molecular de resto alcóxido radical que constituye la molécula	-	73 y 103	73	73
	Peso molecular de resto de hidrocarburo aromático de radical que constituye la molécula	-	-	121	121
	(Número de moles de monómero injertado) ÷ (número de moles de peróxido)	-	3	3	2,25
	Cantidad de tolueno (para disolver monómero injertado)	Partes en peso	17	17	35
Cantidad de tolueno (para disolver peróxido)	Partes en peso	3,5	3,5	3,5	
Condiciones de injerto	Temperatura de reacción	°C	125	130	130
	Tiempo de reacción	h	5	5	5*

*) En primer lugar se alimentó el homopolímero de polipropileno solo al reactor y se calentó hasta 125°C y después se añadió gota a gota la disolución en tolueno de alli glicidil éter a lo largo de un periodo de 4 horas de manera simultánea con la disolución en tolueno del peróxido a lo largo de un periodo de 2 horas y 40 minutos, y, tras completarse la adición gota a gota de la disolución en tolueno de alli glicidil éter, se realizó adicionalmente la reacción durante 1 hora.

[Tabla 4-1]

		Unidad	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Propiedades de partículas de poliolefina modificada con ácido	Cantidad de injerto (x) (convertida a RMN)	% en peso	1,9	2,0	2,4	1,8
	$[\eta]$	dl/g	0,95	0,83	0,9	0,81
	$\log_{10}([\eta]/[\eta]_{dl} \cdot g^{-1})$	-	-0,02	-0,08	-0,05	-0,09
	$\log_{10}([\eta]/[\eta]_{dl} \cdot g^{-1}) + 0,15x$	-	0,26	0,22	0,31	0,18
	Número de orificios de 0,05 - 0,2 μm en región cuadrada de 1 μm (números máximos en tres porciones observadas)	Orificios	25	18	23	24
		Orificios	20	15	22	19
		Orificios	18	11	17	11
	Tamaño de partícula promedio	μm	380	380	380	260
	t-BuOH	$\mu\text{g/g}$	50	45	47	40
	IPA	$\mu\text{g/g}$	1550	1400	1450	1400
	Benceno	$\mu\text{g/g}$	-	-	-	-
	Contenido en gel	% en peso	0	0	0	0
	$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-	-	-
	$ \eta^* (1 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-	-	-
	$ \eta^* (10 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-	-	-
$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s}) \div \eta^* (10 \text{ rad/s})$	-	-	-	-	-	
$1 + 0,07 X (\log_{10}(\eta^* a (1 \text{ rad/s}) / \text{Pa} \cdot \text{s}))^{3,4}$	-	-	-	-	-	
Evaluación	min	13	15	16	14	

[Tabla 4-2]

		Unidad	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Propiedades de partículas de poliolefina modificada con ácido	Cantidad de injerto (x) (convertida a RMN)	% en peso	1,9	1,8	3,7
	$[\eta]$	dl/g	0,85	0,94	0,52
	$\log_{10}([\eta]/\text{dl}\cdot\text{g}^{-1})$	-	-0,07	-0,03	-0,28
	$\log_{10}([\eta]/\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}) + 0,15x$	-	0,21	0,24	0,27
	Número de orificios de 0,05 - 0,2 μm en región cuadrada de 1 μm (números máximos en tres porciones observadas)	Orificios	19	28	26
		Orificios	18	22	25
		Orificios	15	21	21
	Tamaño de partícula promedio	μm	1300	380	380
	t-BuOH	$\mu\text{g/g}$	52	13	20
	IPA	$\mu\text{g/g}$	1600	-	-
	Benceno	$\mu\text{g/g}$	-	10	21
	Contenido en gel	% en peso	0	0	0
	Evaluación	$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s})$	Pa·s	-	-
$ \eta^* (1 \text{ rad/s})$		Pa·s	-	-	-
$ \eta^* (10 \text{ rad/s})$		Pa·s	-	-	-
$ \eta^* (0,1 \text{ rad/s}) \div \eta^* (10 \text{ rad/s})$		-	-	-	-
$1 + 0,07 X (\log_{10}(\eta^* a (1 \text{ rad/s}) / \text{Pa}\cdot\text{s}))^{3,4}$		-	-	-	-
Tiempo de inducción de la oxidación (min)	min	17	15	20	

REIVINDICACIONES

1. Partículas de poliolefina modificada obtenidas injertando un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C₂₋₁₈ y que tiene un punto de fusión de no menos de 50°C y de menos de 250°C, cumpliendo las partículas de poliolefina modificada los siguientes requisitos (1) a (3):
- (1) la cantidad de injerto x mediante el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula es de no menos del 0,5% en peso y no más del 20% en peso;
- (2) la cantidad de injerto x (% en peso) mediante el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula, y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) medida en decalina a 135°C cumplen la relación:
- $$\log_{10}[\eta] \geq 0,1 - 0,15x; \text{ y}$$
- (3) las partículas de poliolefina modificada tienen un contenido en gel de menos del 1% en peso;
- en las que el contenido en gel se determina colocando aproximadamente 0,3 g de las partículas de poliolefina modificada en un calibrador de metal de 330 de malla, añadiendo 100 ml de xileno a las partículas de poliolefina modificada en el calibrador, calentando la mezcla a reflujo durante 2 horas, y calculando una razón del peso de componentes sin disolver retenidos en el calibrador de metal con respecto al peso del conjunto de las partículas de poliolefina modificada, y se obtiene como razón, y
- en las que el polímero se selecciona del grupo que consiste en
- homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno, copolímero al azar de propileno-etileno-buteno,
- homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero al azar de buteno-etileno-propileno,
- homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y propileno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexeno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y octadeceno-1 y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1.
2. Método para producir las partículas de poliolefina modificada según la reivindicación 1, que comprende:
- impregnar partículas de un polímero que incluye una o dos o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas C₂₋₁₈ y que tiene un punto de fusión (Tf) de no menos de 50°C y de menos de 250°C con una disolución que incluye:
- (a) un monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula,
- (b) un peróxido orgánico y
- (c) un disolvente orgánico, y
- hacer reaccionar las partículas con la disolución a una temperatura inferior a (Tf - 10)°C,
- siendo el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) de 1 a 20;
- en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en
- homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno-etileno, copolímero al azar de propileno-buteno, copolímero al azar de propileno-etileno-buteno,
- homopolímero de buteno, copolímero al azar de buteno-etileno, copolímero al azar de buteno-propileno, copolímero al azar de buteno-etileno-propileno,
- homopolímero de 4-metilpenteno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y propileno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexeno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y deceno-1, copolímero al azar de

4-metilpenteno-1 y tetradeceno, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y hexadeceno-1, copolímero al azar de 4-metilpenteno-1 y octadeceno-1, y copolímero al azar de 4-metilpenteno-1, hexadeceno-1 y octadeceno-1.

- 5 3. Método según la reivindicación 2, en el que el polímero según la reivindicación 2 es un homopolímero de propileno, y
el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) es de 1,5 a 10.
- 10 4. Método según la reivindicación 2, en el que el polímero según la reivindicación 2 es un copolímero al azar basado en propileno, y
el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) es de 3 a 10.
- 15 5. Método según la reivindicación 4, en el que el contenido de propileno en el copolímero al azar es de no menos del 70% en moles y de menos del 99,9% en moles.
- 20 6. Método según la reivindicación 5, en el que el copolímero al azar es un copolímero al azar que incluye al menos un comonomero seleccionado de etileno y buteno.
- 25 7. Método según la reivindicación 2, en el que el polímero según la reivindicación 2 es un copolímero al azar u homopolímero basado en 4-metilpenteno-1, y
el valor de (número de moles de (a) ÷ número de moles de (b)) es de 4 a 15.
- 30 8. Método según la reivindicación 7, en el que el contenido de 4-metilpenteno-1 en el copolímero al azar o el homopolímero es de no menos del 80% en moles.
- 35 9. Partículas de poliolefina modificada según la reivindicación 1, que tienen tamaño de partícula promedio de 0,2 mm a 10 mm.
- 40 10. Partículas de poliolefina modificada según la reivindicación 1, en las que el contenido en gel es de no menos del 0,00003% en peso.
- 45 11. Partículas de poliolefina modificada según la reivindicación 10, en las que el polímero es un polímero de una α -olefina excepto un homopolímero de propileno, y el contenido en gel es de no menos del 0,00003% en peso.
- 50 12. Partículas de poliolefina modificada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9 a 11, en las que las partículas de poliolefina modificada, cuando se calientan a 190°C durante 30 minutos, generan un gas que contiene un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos en una cantidad de no menos de 1 μ g y no más de 10000 μ g por 1 g de las partículas de poliolefina modificada según se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza.
- 55 13. Partículas de poliolefina modificada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9 a 11, en las que las partículas de poliolefina modificada, cuando se calientan a 190°C durante 30 minutos, generan un gas que contiene un alcohol alifático con un peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos cada en una cantidad de no menos de 1 μ g y no más de 10000 μ g por 1 g de las partículas de poliolefina modificada según se mide mediante cromatografía de gases de espacio de cabeza.
- 60 14. Partículas de poliolefina modificada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 9 a 11, en las que el injerto se realiza injertando mediante reacción el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales, y
el iniciador de radicales es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un peso molecular de 150 o menos como resto constituyente del peróxido.
- 65 15. Partículas de poliolefina modificada según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 9 a 11 y 13, en las que el injerto se realiza injertando mediante reacción el monómero que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional polar en la misma molécula en la resina de poliolefina en presencia de un iniciador de radicales, y
el iniciador de radicales es un peróxido orgánico que incluye un resto de radical alcoxilo alifático con un

peso molecular de 150 o menos y un compuesto que contiene resto de radical de anillo aromático con un peso molecular de 250 o menos como restos constituyentes del peróxido.

[Fig. 1]

