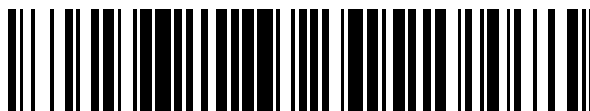


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 300**

51 Int. Cl.:

C08F 6/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007** **E 07796040 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012** **EP 2035467**

54 Título: **Procedimiento para desactivar un catalizador de polimerización usando sales de ácido fosfórico o fosfónico y un desactivador de catalizador**

30 Prioridad:

20.06.2006 US 815131 P

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

15.03.2013

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

VANSPEYBROECK, RONY, S., L.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 300 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

Procedimiento para desactivar un catalizador de polimerización usando sales de ácido fosfórico o fosfónico y un desactivador de catalizador

Antecedentes de la invención

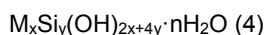
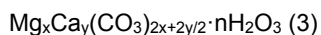
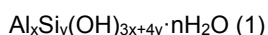
- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar polímeros olefínicos usando nuevos agentes de neutralización de catalizadores desactivados. Los polímeros olefínicos, tales como el polietileno y el polipropileno, se producen, con frecuencia, mediante el uso de un catalizador de polimerización que contiene metales de transición dejando, por ello, pequeñas cantidades de residuos del catalizador en el polímero. Tales residuos están habitualmente desactivados para impedir la polimerización continuada fuera del reactor. La desactivación de los catalizadores activos de metales de transición da como resultado la generación de considerable cantidades de compuestos ácidos y de compuestos que contienen haluros, tales como el cloruro de hidrógeno. Esto puede dar como resultado la formación en el polímero de cuerpos coloreados y la corrosión del equipo de tratamiento. La neutralización de tales contaminantes se consigue, generalmente, incorporando en el polímero una pequeña cantidad de un compuesto que neutralice el ácido, tales como sales de metales alcalinotérreos de un ácido débil, por ejemplo una sal de calcio de un ácido graso, como el estearato de calcio. Esto normalmente se lleva a cabo mezclando el aditivo con la mezcla que sale del reactor de polimerización antes de la desvolatilización o la recuperación del polímero.

- En la técnica anterior se ha utilizado o descrito una amplia variedad de agentes desactivadores de los catalizadores, incluyendo CO o CO₂, y compuestos que contienen grupos hidroxilo o carbonilo, tales como el agua o compuestos que liberan agua, opcionalmente junto con un componente no volátil seleccionado de alcoholes, fenoles, dioles, polioles, sacáridos, éteres, epóxidos, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, poliácidos, y ésteres o anhídridos de ácido. Los compuestos neutralizadores adecuados incluyen aminas; sales de ácidos grasos; y sales de compuestos de poli(oxialquilenos). Las referencias que describen las composiciones anteriormente mencionadas incluyen los documentos EP-67.645, EP-71.252, GB-2.132.214, EP-A-140131, WO92/14766, y WO03/55920.

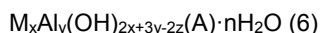
- El documento EP-A-0139930 describe procedimientos para desactivar catalizadores que pueden alterar el polímero después de su formación si se dejan en sus estados activos. Si tales catalizadores son ácidos, o si se produce ácido durante el procedimiento de desactivación, el ácido se puede neutralizar eficazmente mediante un desactivador del catalizador representado por la fórmula general

- $A^a B^{b_{1-x}} (OH)_y C^c \cdot nH_2O$, en la que A y B son, cada uno de ellos, uno o más elementos metálicos que tienen valencias, a y b, de 1 ó 2 y 2 ó 3, respectivamente, $z = 0$ a $(ax + b(1 - x) - y)/c$, x tiene un valor desde >0 a <1 , y tiene un valor desde >2 a aproximadamente $ax + b(1 - x) - cz$, n tiene un valor desde 0 a aproximadamente 1, C es un anión que tiene una valencia c, de 1, 2 ó 3.

- El documento US-A-4.591.633 describe poliolefinas purificadas preparadas desactivando el residuo del catalizador de tipo Ziegler contenido en las poliolefinas no purificadas por el uso de óxido de alquilenos y que tienen mal olor, que se mezclan para su desodorización con 0,001 a 0,5% en peso de, al menos, un desodorante seleccionado a partir de compuestos que tienen las siguientes fórmulas (1) a (6):



- 40 $M_x Al_y Si_z (OH)_{2x+3y+4z} \cdot nH_2O \quad (5)$



donde M representa Mg o Ca; A representa CO₃, HPO₄ o SO₄; x, y, y z representan un número positivo, y n representa cero o un número entero positivo; sus productos calcinados, y sus productos hidratados. El desodorante se puede añadir independientemente de, o de forma simultánea a, otros aditivos que se van a mezclar.

- 45 Se ha probado que, de forma inconveniente, los neutralizadores anteriores van a ser susceptibles de descomposición u oxidación durante periodos prolongados. Además, determinados compuestos de los anteriormente mencionados, incluyendo las sales de ácidos carboxílicos alifáticos o sus productos de hidrólisis son, por lo general, relativamente insolubles en el polímero, dando como resultado una eficacia disminuida. Esto requiere el uso de grandes cantidades de aditivo para conseguir el beneficio deseado, dando como resultado costes incrementados. Además, tales aditivos tienden a separarse del polímero y emigrar a la superficie con los posteriores procesos que forman la masa fundida, donde interfieren con las deseadas propiedades de las superficies o con la estética del artículo hecho a partir del polímero, reaccionan con aditivos u otros componentes de las composiciones o mezclas de polímeros deseadas, o forman depósitos sobre el equipo del tratamiento. Además, las sales de los ácidos carboxílicos son relativamente volátiles y tienden a condensarse dentro del desvolatilizador y del equipo asociado, dando lugar a la

corrosión y a obstrucciones o taponamientos, y a la necesidad de frecuentes limpiezas de la recirculación del reactor y del equipo después de la producción.

Los antioxidantes, que incluyen sales de ácido fosfórico o de ácido fosfónico, son aditivos bien conocidos para proteger de la oxidación a materiales orgánicos, incluyendo pinturas, formulaciones cosméticas, productos alimenticios, y polímeros. Estos numerosos compuestos y combinaciones de compuestos se pueden conseguir comercialmente y están descritos en la técnica. Los ejemplos incluyen: fosfito de tris(2,4-di-tercbutilfenilo) (Irgafos™ 168), fosfito de tris(nonilfenilo), [1,1-bifebil]-4,4'-diilbisfosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenilo) (IRGANOX™ P-EPQ), y bis(((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)etilfosfonato) de calcio (IRGANOX™ 1425).

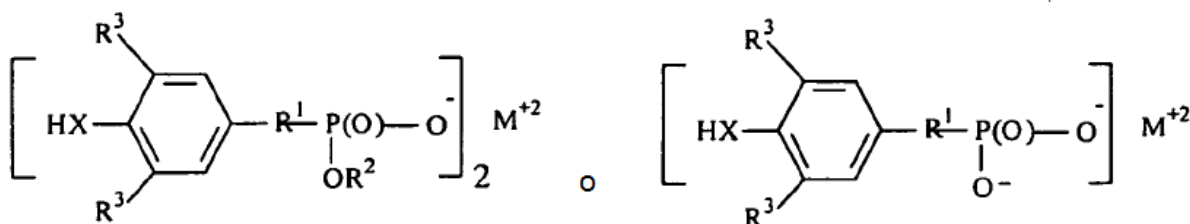
En general, los antioxidantes son una clase de aditivos que se usan para retardar la degradación de materiales orgánicos, formulaciones y productos naturales. Con respecto a los polímeros, la falta de protección de los antioxidantes puede dar lugar a la pérdida de peso molecular, fragilidad, decoloración, reticulación, y el deterioro de otras propiedades del polímero. Se cree que un mecanismo de esta degradación implica la generación de radicales libres, formados como resultado del calor, la radiación ultravioleta, el deslizamiento mecánico, o las impurezas en el polímero. Una posible vía implica una serie de reacciones mediante las cuales el radical libre reacciona con oxígeno para formar un radical peroxilo, que luego reacciona con un átomo de hidrógeno disponible del polímero para formar un hidroperóxido inestable y la regeneración del radical libre. En ausencia de un antioxidante, estas reacciones se llegan a autopropagar, y dan lugar a la degradación del polímero.

Se cree que los antioxidantes operan según dos principios básicos, referidos como primario y secundario. Los antioxidantes primarios interceptan y estabilizan los radicales libres y los radicales peroxilo, donando átomos de hidrógeno activos en preferencia a los átomos de hidrógeno del producto deseado. Los fenoles impedidos y las aminas aromáticas representan los dos tipos principales de tales antioxidantes primarios. Los antioxidantes secundarios impiden la formación de radicales libres adicionales descomponiendo los hidroperóxidos anteriormente referidos en productos no reactivos, que no son radicales, y que son térmicamente estables por medio de una alternativa eficaz a la termólisis y a la generación de radicales libres. Los fosfitos y los tioésteres son ejemplos de funcionalidades que operan como un antioxidante secundario. Los antioxidantes primarios y secundarios con frecuencia se usan juntos, y ciertos compuestos contienen ambas funcionalidades en la misma molécula, combinando por ello las propiedades antioxidantes primarias y secundarias en un único compuesto.

Sería de desear que se hubieran proporcionado aditivos adecuados que se pudieran añadir a los productos poliméricos antes de la desvolatilización, con el fin de obtener las propiedades de los aditivos neutralizantes de ácidos de la técnica anterior, así como aditivos anti-oxidación. En particular, se desea la consecución de un comportamiento equivalente, o mejorado, en la neutralización de residuos de catalizadores ácidos con la reducción o eliminación de las consecuencias adversas debidas a su uso, y la incorporación simultánea de propiedades de antioxidación en el polímero resultante. Es un logro muy deseado la reducción de la corrosión, del taponamiento y/o de la obstrucción del equipo de desvolatilización y de los dispositivos transportadores asociados, debido a la acumulación de los residuos de neutralización del catalizador, mientras que se imparten al mismo tiempo propiedades antioxidantes a la composición polimérica, y a la eliminación de alguna, o de todas, las consecuencias adversas de los compuestos convencionales neutralizadores de los ácidos.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para desactivar una especie activa del catalizador en una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización y que neutraliza los residuos del catalizador, impartiendo adicionalmente, por ello, propiedades antioxidantes a un polímero olefínico, que comprende añadir un desactivador del catalizador y una sal de metal alcalinotérreo de un ácido fosfórico o de un fosfónico a una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización, cada uno en una cantidad, al menos suficiente, para desactivar la especie activa del catalizador en la corriente del polímero y neutralizar los residuos del catalizador, respectivamente, y recuperar a continuación el producto polimérico resultante, en el que la sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico corresponde a la fórmula:



en la que,

R¹ es un oxígeno divalente o grupo hidrocarbilenico;

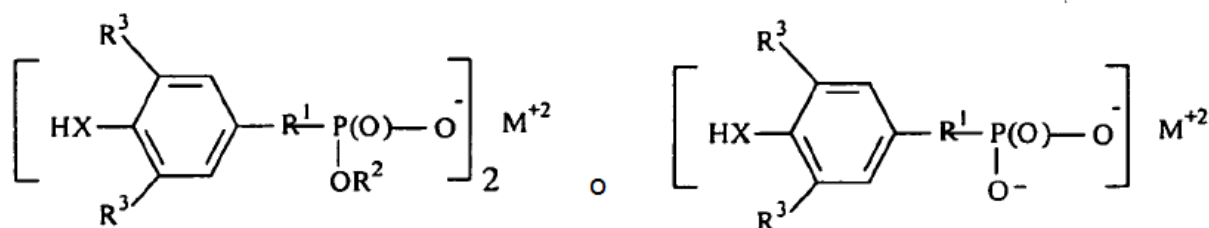
R² es alquilo C₁₋₄;

R^3 , individualmente en cada caso, es alquilo C_{1-20} ;

X es oxígeno o azufre; y

M es un catión de metal alcalinotérreo.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para reducir la corrosión, el taponamiento o la obstrucción del equipo de producción y recuperación de olefinas, mientras que se desactiva la especie activa del catalizador en una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización y se neutralizan los residuos del catalizador, comprendiendo dicho procedimiento añadir a la corriente de polímero olefínico un desactivador del catalizador y una sal de metal alcalinotérreo de ácido fosfórico o de ácido fosfónico y la subsiguiente recuperación del producto polimérico resultante, en el que la sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico corresponde a la fórmula:



en la que,

R^1 es un oxígeno divalente o grupo hidrocarbilenos;

R^2 es alquilo C_{1-4} ;

R^3 , individualmente en cada caso, es alquilo C_{1-20} ;

X es oxígeno o azufre; y

M es un catión de metal alcalinotérreo.

En una realización final, la presente invención proporciona un procedimiento según una cualquiera de las realizaciones previas, en la que el agente desactivador y la sal de metal alcalinotérreo de ácido fosfórico o de ácido fosfónico se combinan antes de la adición a la corriente de polímero olefínico, haciendo pasar la mezcla, preferiblemente, a través de uno, o más, elementos mezcladores estáticos antes de la recuperación del producto polimérico.

Mediante el uso de las presentes sales de ácido fosfórico o de ácido fosfónico, tanto como agentes de neutralización del catalizador desactivado como de antioxidantes, y añadiendo las mismas antes de la recuperación del polímero, especialmente antes de la recuperación mediante desvolatilización, se ha descubierto que se pueden conseguir productos que tienen acidez reducida comparados con el uso de composiciones convencionales para la neutralización de ácidos, mientras que simultáneamente imparten propiedades de antioxidación al polímero. Además, se ha descubierto que la obstrucción, el taponamiento y la corrosión del equipo se reducen mucho debido a la reducción del ácido, especialmente del HCl, en la corriente de recirculación del proceso y se puede eliminar la adición al polímero, por separado, de aditivos neutralizadores o antioxidantes. Además, las composiciones poliméricas resultantes poseen propiedades mejoradas, especialmente ante la reducida formación de depósitos o la migración de los aditivos, la reducida formación de cuerpos coloreados tanto inicialmente como después del envejecimiento, propiedades eléctricas mejoradas, especialmente la constante dieléctrica, y una actividad reducida con aditivos, tales como pigmentos, colorantes, tintes y estabilizadores frente a la luz.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un procedimiento de polimerización según la presente invención, produciéndose la adición del desactivador del catalizador antes de la adición del neutralizador.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un procedimiento de polimerización según la presente invención, produciéndose simultáneamente la adición del desactivador del catalizador y la adición del neutralizador.

Descripción detallada de la invención

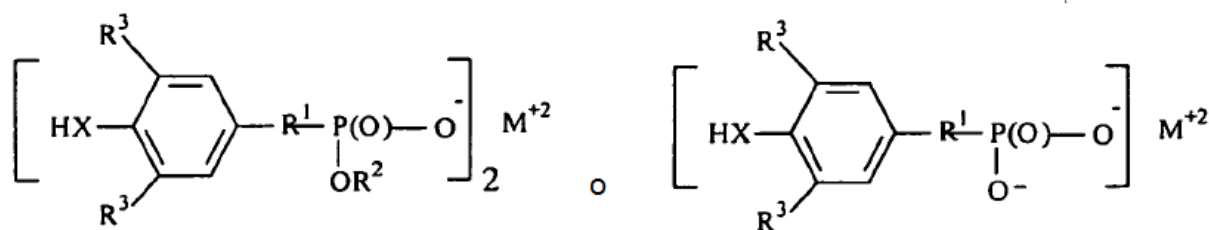
A no ser que se establezca lo contrario, resulte implícito en su contexto, o sea costumbre en la técnica, todas las partes y porcentajes están basadas en el peso.

Si aparece en la presente memoria descriptiva, el término "que comprende" y sus derivados, no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente adicional, paso o procedimiento, esté o no esté descrito el mismo en la

presente memoria descriptiva. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones aquí reivindicadas a través del uso del término "que comprende" puede incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, a no ser que se establezca lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en", si aparece en la presente memoria descriptiva, excluye del alcance de cualquier relación sucesiva cualquier otro componente, paso o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la capacidad operativa. El término "consistente en", si se usa, excluye cualquier componente, paso o procedimiento no específicamente descrito o listado. El término "o", a no ser que se establezca otra cosa, se refiere a los miembros listados individualmente, así como en cualquier combinación.

La presente invención proporciona, preferiblemente, un procedimiento para producir polímeros olefínicos, que comprende los pasos de polimerizar un monómero olefínico en una zona de polimerización en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición para formar un polímero olefínico, y añadir aguas abajo, al final de la zona de polimerización, una composición que comprende una sal de fosfonato de metal alcalinotérreo como se describió anteriormente, y recuperar el producto polimérico resultante, preferiblemente mediante desvolatilización. Más preferiblemente todavía, la composición del aditivo consiste esencialmente, o completamente, en la sal de fosfonato de metal alcalinotérreo anteriormente mencionado.

Las sales adecuadas de fosfato o de fosfonato de metal alcalinotérreo para usar en la presente memoria descriptiva que corresponden a la fórmula:



en la que,

R¹ es un oxígeno divalente o grupo hidrocarbílino; preferiblemente arileno o alquileo C₁₋₄, muy preferiblemente metileno

R² es alquilo C₁₋₄, preferiblemente etilo;

R³, individualmente en cada caso, es alquilo C₁₋₂₀; preferiblemente alquilo C₄₋₂₀ secundario o terciario, muy preferiblemente t-butilo;

X es oxígeno o azufre, preferiblemente oxígeno; y

M es un catión de metal alcalinotérreo, preferiblemente Ca⁺².

Los compuestos preferidos son las sales de fosfonatos. Una sal de fosfonato de metal alcalinotérreo muy preferida es la bis(((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)-etilfosfonato) de calcio (IRGANOX™ 1425), que se puede conseguir comercialmente de Ciba Corporation.

Los polímeros olefínicos de uso en la presente memoria descriptiva incluyen cualquier polímero formado por polimerización por adición de una o más olefinas, especialmente monopolímeros e interpolímeros de una o más α-olefinas C₂₋₁₀. Los ejemplos incluyen homopolímeros de etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno; interpolímeros de etileno con una o más α-olefinas C₃₋₁₀ o estireno; interpolímeros de dos o más α-olefinas C₃₋₁₀; interpolímeros de etileno, una o más α-olefinas C₃₋₁₀ y, opcionalmente, estireno o una diolefina C₄₋₂₀; e interpolímeros de una o más α-olefinas C₃₋₁₀ con estireno, una diolefina C₄₋₂₀ o una mezcla de estireno con una α-olefina C₄₋₂₀. Los interpolímeros adecuados incluyen copolímeros de bloque o aleatorios que contienen múltiples monómeros remanentes en cada cadena de polímero; copolímeros de injerto que contienen segmentos de polímeros de uno o más monómeros que cuelgan de un polímero preparado por separado; y mezclas de copolímeros que contienen mezclas de componentes de polímeros individuales, como por ejemplo mezclas que comprenden una matriz de un componente polimérico relativamente cristalino con oclusiones o dominios de un polímero con propiedades relativamente parecidas al caucho o mezclas homogéneas de dos o más polímeros olefínicos.

Los polímeros olefínicos preferidos de uso en la presente memoria descriptiva son polipropileno isotáctico, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polietileno de alta densidad (HDPE). Los polímeros olefínicos muy preferidos son las resinas de LLDPE hechas polimerizando etileno con una o más α-olefinas C₃₋₁₀, especialmente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, mediante el uso de un catalizador que contiene un metal de transición. Preferiblemente, los polímeros tienen una densidad de 0,85 a 0,98 g/cm³, más preferiblemente de 0,87 a 0,95 g/cm, y un peso molecular medio ponderado (pmpp) de 60.000 a 200.000.

Los polímeros olefínicos muy preferidos se preparan mediante el uso de un catalizador que comprende uno o más derivados de metales de transición y un cocatalizador o activador. Los metales de transición adecuados son metales de los grupos 3 – 10 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen haluros de titanio, haluros de vanadio, oxihaluros de vanadio y similares, u óxidos tales como el trióxido de cromo, trióxido de molibdeno, y similares. También se usan de forma ventajosa los oxihaluros, hidrocarbiloóxidos, haluros e hidrocarbiloóxidos mixtos. Como cocatalizador o activador, se puede emplear un compuesto orgánico de aluminio tal como un triálquil-aluminio, cloruro de dialquil-aluminio, complejos mixtos de órganoaluminio-magnesio u oxialcóxidos de aluminio poliméricos u oligoméricos, tales como metilalumoxano.

Los catalizadores adecuados incluyen tanto catalizadores de Ziegler-Natta como catalizadores del tipo Phillips, así como complejos que contienen un metal de transición que tiene al menos un ligando que contiene un electrón deslocalizado o un ligando donador de electrones. Los compuestos adecuados incluyen metalocenos, semimetallocenos, catalizadores de geometría constreñida, catalizadores de sitio único, y post-metalocenos o complejos donadores, cuyas síntesis y uso son bien conocidos por los técnicos expertos.

Preferiblemente, los polímeros olefínicos empleados en la presente invención se preparan mediante el uso de una composición catalizadora que comprende halógeno, un metal de transición de los Grupos 3 – 6 de la Tabla Periódica de los Elementos y, opcionalmente, magnesio y/o un alcóxido; y un cocatalizador de órganoaluminio, específicamente un catalizador del tipo Phillips o de Ziegler-Natta.

El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo junto con cualquiera de las diferentes técnicas de polimerización. Las técnicas adecuadas incluyen polimerización en masa, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, polimerización en fase gaseosa, polimerización en solución, polimerización a alta presión. Es representativo de estas técnicas, por ejemplo, el método de polimerización en solución, en el que se polimeriza una o más olefinas en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte a una temperatura media de polimerización por encima del punto de ablandamiento y, preferiblemente, por encima del punto de fusión del polímero resultante, habitualmente de 80 a 300°C, preferiblemente de 100 a 300°C, muy preferiblemente de 130 a 275°C. La presión de polimerización es, habitualmente, de 1 a 10 MPa. Es ilustrativo del método de polimerización a alta presión y alta temperatura, que usa un catalizador de metal de transición, es uno en el que se polimeriza etileno o una mezcla de etileno con una o más α -olefinas introduciendo un catalizador de la polimerización de metal de transición a una temperatura de polimerización de 130 a 300°C, bajo una presión de polimerización de 10 a 300 MPa. Los diluyentes hidrocarbonados inertes que se van a usar en las técnicas de polimerización en solución o en suspensión incluyen butano, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, y sus mezclas.

Habitualmente se usa hidrógeno, u otros agentes de transferencia de cadena, y la temperatura de polimerización para controlar el peso molecular del polímero olefínico.

En el procedimiento de la presente invención, los múltiples pasos de la polimerización se pueden llevar a cabo en zonas de polimerización secuenciales o paralelas, empleando en cada una de ellas el mismo, o diferente, tipo de catalizador. La presente composición neutralizadora se puede usar en alguno o en todos los pasos de la polimerización, sin embargo, deseablemente, el polímero no se recupera hasta después de salir la polimerización final, con lo cual se recupera una corriente de producto polimérico combinado. El documento USP 5.869.575 describe procedimientos de polimerización para preparar composiciones poliméricas de composición y distribuciones de los pesos moleculares controladas, en los que se usa al menos un catalizador de la polimerización homogéneo y al menos un catalizador de la polimerización heterogéneo en reactores separados conectados en serie o en paralelo.

Según un procedimiento preferido, se polimeriza etileno y, opcionalmente, otra olefina en un procedimiento en solución, bajo condiciones de polimerización en solución, en al menos un reactor que contiene una composición de catalizador homogéneo o heterogéneo, y se hace pasar secuencialmente esta solución polimérica al menos a otro reactor que contiene un catalizador heterogéneo de Ziegler, etileno y opcionalmente otra α -olefina, bajo condiciones de polimerización en solución, para formar un polímero adicional, y se retira el disolvente de la solución del polímero y se recupera la composición polimérica. Los catalizadores homogéneos empleados son, deseablemente, compuestos metalocénicos o post-metalocénicos, como se mencionó anteriormente.

Según la presente invención, la composición para la desactivación del catalizador se añade al final de la zona de polimerización o aguas abajo de la zona de polimerización. La mezcla de reacción que emerge del reactor o zona de polimerización después de la conclusión de la polimerización, contiene un polímero olefínico, monómeros inalterados, el catalizador de la polimerización, una parte de la cual todavía puede estar activa y, opcionalmente, un disolvente o diluyentes hidrocarbonado inerte, cuando se emplea semejante disolvente o diluyente. Los agentes de desactivación adecuados o "agentes matadores" del catalizador incluyen agua, agentes que liberan agua, CO, CO₂, alcoholes u otro agente adecuado previamente descrito en la técnica. Un agente muy preferido, matador del catalizador, es el agua.

Con el fin de obtener el catalizador del metal de transición, o sus productos inertes de descomposición, después de que se haya formado el polímero, se mezcla la sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico con la mezcla de reacción simultáneamente, o posteriormente, a la adición del agente matador, y en un momento previo a que entre en el desvolatilizador o en otro equipo de recuperación. Como se mencionó anteriormente, en una realización preferida, el

agente de desactivación del catalizador y la presente sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico se combinan, preferiblemente, antes de la adición de la dispersión o la solución resultante a la corriente de polímero que sale del reactor de polimerización. Se seleccionan tiempos de contacto adecuados para proporcionar la desactivación sustancialmente completa del catalizador y la neutralización de la especie ácida, preferiblemente de 1 segundo a 10 minutos. Se puede poner en práctica la mezcla en un lugar que puede estar o bien antes o después de la salida de la zona de polimerización, formada habitualmente por una válvula de reducción, si es que hay alguna, situada entre la zona de polimerización y los pasos de acabado de la polimerización, tal como un separador del polímero. Como método para la mezcla, la corriente de elaboración del polímero y la presente corriente de neutralizador/antioxidante se pueden mezclar simplemente combinando las dos corrientes en una sola corriente. Como alternativa, se puede disponer de cualquier otro método, con tal que los componentes del catalizador o sus productos de descomposición se puedan poner en contacto rápidamente con la presente composición. Se ha descubierto que resulta ventajoso emplear medios de mezcla forzada, como por ejemplo uno o más mezcladores estáticos o mezcladores en línea, si no se ha obtenido inherentemente suficiente mezcla de la corriente del producto y la corriente de aditivos antes de la recuperación del polímero.

La separación del polímero del monómero sin reaccionar y del opcional disolvente o diluyente se hace, habitualmente, elevando la temperatura o disminuyendo la presión de la mezcla, o ambas, para separar súbitamente el monómero y el diluyente. Puede haber uno, o dos, o más pasos de tal separación en secuencia. En el procedimiento, el residuo del catalizador neutralizado, así como la presente sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico, o sus productos combinados de reacción, permanecen dentro de la corriente de polímero fundido mientras que los monómeros sin reaccionar, el diluyente y otros gases se separa de ellos. Si se desea, en un proceso en continuo, los monómeros sin reaccionar, cualquier diluyente y otros gases, se pueden separar, opcionalmente purificar, y reciclar de nuevo al proceso. Significativamente, el arrastre del residuo del catalizador neutralizado, o del neutralizador sin reaccionar, específicamente sales de ácidos grasos, en la corriente de recirculación, se reduce sustancialmente según la presente invención.

La sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico se mezcla simplemente con la corriente del polímero combinando la misma, bien de forma neta o como una solución o dispersión en un diluyente inerte, con la corriente del polímero antes de la desvolatilización. Usando sales de ácido fosfórico o de ácido fosfónico según las presentes realizaciones preferidas, que son parcialmente o completamente solubles en agua, el compuesto se puede añadir en combinación con el agente matador preferido, el agua. De esta manera, el componente acuoso actúa como el matador del catalizador y la sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico neutraliza simultáneamente cualquier subproducto ácido. Las dispersiones o soluciones acuosas comprenden de 0,1 a 60 por ciento en peso de sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico.

El procedimiento de la presente invención se puede ilustrar más, haciendo referencia a los dibujos que se adjuntan. En la Figura 1 se describe en forma esquemática un procedimiento de polimerización que incluye una unidad 10 de reacción, que tiene asociado un suministro 1 de monómero, un suministro 2 de disolvente, un suministro 3 de catalizador, y un suministro 4 de cocatalizador. Se entiende que la unidad de reacción puede comprender múltiples reactores. La mezcla de reacción que contiene el polímero sale de la unidad de reacción y se combina con el desactivador del catalizador procedente del suministro 11, antes de entrar en la unidad 20 de mezcla, que comprende, preferiblemente, uno o más mezcladores estáticos. Después de salir de la unidad de mezcla, el neutralizador/antioxidante procedente del suministro 21 se combina con la mezcla de reacción, y la mezcla resultante es suministrada a la unidad de desvolatilización, 30. Los componentes volátiles de la mezcla de reacción se separan mediante la unidad de desvolatilización, que puede comprender una o más etapas, se recupera y se lleva a la unidad 10 de reacción por el conducto 31. El producto polimérico recuperado que contiene residuos de catalizador desactivado y neutralizado y antioxidante y se retira en la descarga 33. También se pueden cargar otros aditivos, tales como uno o más estabilizadores o antioxidantes adicionales, desde el suministro 21.

En la Figura 2 se describe un procedimiento de polimerización similar que incluye una unidad 10 reactor, que tiene asociado un suministro 1 de monómero, un suministro 2 de disolvente, un suministro 3 de catalizador, y un suministro 4 de cocatalizador. La mezcla de reacción que contiene el polímero sale de la unidad reactor y se combina con la corriente 13 combinada, que resulta de mezclar el desactivador del catalizador procedente del suministro 11 y el neutralizador/antioxidante procedente del suministro 14, antes de entrar en la unidad 20 mezcladora. Después de salir de la unidad mezcladora, la mezcla resultante se suministra a la unidad desvolatilizadora, 30. Los componentes volátiles de la mezcla de reacción se separan mediante la unidad desvolatilizadora, se recuperan y se llevan a la unidad 10 reactor, por el conducto 31. El producto polimérico recuperado que contiene el residuo del catalizador desactivado y neutralizado, y el antioxidante, se retiran en la descarga 33. Desde el suministro 14 también se pueden cargar otros aditivos tales como estabilizadores o uno o más antioxidantes adicionales.

El polímero olefínico resultante puede estar compuesto de aditivos convencionales tales como estabilizadores, absorbentes de la radiación UV, agentes antiestáticos, agentes antibloqueantes, lubricantes, pigmentos, cargas orgánicas o inorgánicas compuestos retardadores del fuego, agentes anti-goteo, o polímeros adicionales tales como cauchos o polímeros fluorados, especialmente fluoroelastómeros, opcionalmente en combinación con un agente interfacial tal como un polímero de poli(oxialquileño). Normalmente, estos aditivos adicionales se añaden, deseablemente, en uno o más posteriores procesos de composición, sin embargo, la adición de uno o más de tales aditivos simultáneamente con la adición del presente agente antioxidante y de neutralización del catalizador se puede emplear sin

salirse del alcance de la presente invención. Con tales agentes o aditivos, se consigue, según la presente invención, una interacción o interferencia reducida. Muy preferiblemente, la presente sal de fosfonato es el único antioxidante añadido al polímero. Debido a que se añade a la corriente del polímero que sale del reactor de polimerización, se consigue la completa incorporación del antioxidante en el primer punto posible del tratamiento del polímero, reduciendo por ello la degradación del polímero durante las etapas de recuperación, y consiguiendo la incorporación completa y homogénea del antioxidante en el polímero resultante. Con ello se evita la refusión del polímero con el fin de incorporar el antioxidante, con la concomitante degradación del polímero y consumo de energía.

Los polímeros obtenidos según la presente invención son adecuados para muchos tipos de aplicaciones, que incluyen las que requieren excelentes propiedades ópticas y altas relaciones de estiramiento, tales como aplicaciones de hilatura de fibras, moldeo por inyección, moldeo por soplado, rotomoldeo, y aplicaciones de soplado y colada de películas. Además, los polímeros poseen propiedades dieléctricas mejoradas, haciéndolos adecuados para aplicaciones de aislamiento o encamisado de cables y alambres.

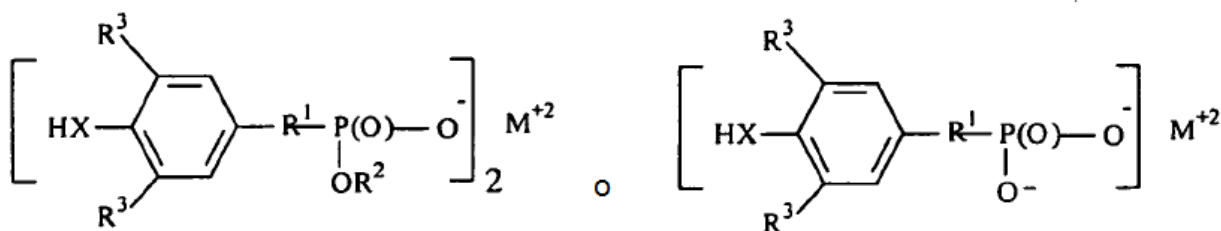
Las siguientes realizaciones específicas enumeradas se proporcionan como capacitación para las reivindicaciones adjuntas:

1. Un procedimiento para desactivar una especie activa de un catalizador en una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización, y neutralizar los residuos del catalizador e impartir propiedades antioxidantes a un polímero olefínico, que comprende añadir un desactivador del catalizador y una sal de metal alcalinotérreo de ácido fosfórico o de ácido fosfónico a una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización, cada uno en una cantidad al menos suficiente para, respectivamente, desactivar la especie activa del catalizador en la corriente del polímero y neutralizar los residuos del catalizador, y recuperar posteriormente el producto polimérico resultante.

2. Un procedimiento para reducir la corrosión, el taponamiento o la obstrucción de un equipo de producción y recuperación mientras que se desactiva la especie activa del catalizador en una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización y que neutraliza los residuos del catalizador, comprendiendo dicho procedimiento añadir a la corriente de polímero olefínico un desactivador del catalizador y una sal de metal alcalinotérreo de un ácido fosfórico o de un ácido fosfónico y recuperar posteriormente el producto polimérico resultante.

3. Un procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 ó 2, en el que el agente desactivante y la sal de metal alcalinotérreo de ácido fosfórico o de ácido fosfónico se combinan antes de la adición a la corriente de polímero olefínico, y después de eso dicha combinación se mezcla con la corriente de polímero olefínico, preferiblemente haciendo pasar la mezcla a través de uno o más elementos de mezcla estática, antes de la recuperación del producto polimérico.

4. Un procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 3, en el que la sal de metal alcalinotérreo de ácido fosfórico o de ácido fosfónico corresponde a la fórmula:



en la que,

R¹ es un oxígeno divalente o grupo hidrocarbilenos; preferiblemente arileno o alquilenos C₁₋₄, muy preferiblemente metileno

R² es alquilo C₁₋₄, preferiblemente etilo;

R³, individualmente en cada caso, es alquilo C₁₋₂₀; preferiblemente alquilo C₄₋₂₀ secundario o terciario, muy preferiblemente t-butilo;

X es oxígeno o azufre, preferiblemente oxígeno; y

M es un catión de metal alcalinotérreo, preferiblemente Ca⁺².

5. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 4, en el que se añade (((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)etilfosfonato) de calcio a la corriente del polímero.

6. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 5, en el que el polímero olefínico es un homopolímero de etileno o propileno, o un copolímero de etileno con una o más α -olefinas C_{1-10} , preparada mediante el uso de una composición catalizadora que contiene un metal de transición.

5 7. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 6, en el que la composición catalizadora comprende halógeno, un metal de transición de los Grupos 3 - 6 de la Tabla Periódica de los Elementos y, opcionalmente, magnesio y/o un alcóxido; y un catalizador de órganoaluminio.

8. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 7, en el que se emplea una solución acuosa que contiene de 0,1 a 60 por ciento de sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico como desactivador y neutralizador del catalizador.

10 9. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 8, en el que la corriente de polímero, el desactivador del catalizador y la sal de metal alcalinotérreo se mezclan haciéndolos pasar a través de uno o más elementos mezcladores estáticos antes de la recuperación del polímero.

10. El procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 - 9, en el que el polímero se recupera mediante desvolatilización.

15 11. Una composición polimérica obtenida mediante el procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 - 10.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos que no se deberían ser considerados como limitadores de la presente invención. A no ser que se establezca lo contrario o que sea convencional en la técnica, todas las partes y tantos por ciento están basados en el peso.

20 Ejemplos

Se prepara un polímero de etileno/1-octeno en dos reactores de depósito, agitados de forma continua (CSTR) (del inglés; continuous stirred tank reactor) de 5 litros de volumen cada uno, operados en serie. Los reactores están equipados con un revestimiento que mantiene el volumen del reactor en condiciones adiabáticas. La alimentación del primer reactor comprende una mezcla de n-alcanos C_{8-10} que contiene un 20 por ciento de etileno que se carga a razón de 30 kg/h. La temperatura de la alimentación de disolvente/etileno es de 15°C, y la presión se mantiene a 3,5 MPa. Se añade, por separado, 1-octeno como una corriente en el primer reactor. Mediante una corriente adicional por separado, se inyecta en el primer reactor disolvente nuevo, un procatalizador de Ziegler-Natta que comprende una suspensión de $TiCl_4$ soportado en $MgCl_2$ en la misma mezcla de n-alcanos, a razón de aproximadamente 0,01 g de Ti/h. El procatalizador se prepara esencialmente según el procedimiento del documento US-4.547.475 y contiene $Mg/Cl/Al/Ti$ en las relaciones molares 13/35/4/1. Junto con el procatalizador, se introduce trietilaluminio en una cantidad de 3,5 moles de Al por mol de Ti. Durante la posterior polimerización de la mezcla etileno/octeno, aproximadamente el 80 por ciento de etileno se convierte, y la temperatura del reactor aumenta a 180°C. La mezcla de reacción que comprende polímero disuelto entra en el segundo reactor, donde aproximadamente se convierte el 10 por ciento de etileno adicional, aumentando la temperatura de reacción a 200°C, a una presión de 3,5 MPa. Se forman aproximadamente 2,5 kg de polímero por hora, que tiene un índice de masa fundida de 3,0 (ASTM D 1238, Procedimiento A, Condición E a 190°C/2,16 kg) y una densidad de 0,914 g/cm³, y que contiene aproximadamente 12 por ciento de 1-octeno polimerizado.

Después de que la corriente de producto que contiene polímero, monómero, disolvente y catalizador, deja el segundo reactor, se añaden 20 ppm de agua, basado en la carga de polímero, en forma de 1000 ppm de solución en disolvente de n-alcano C_{8-10} , a una presión de 4,0 MPa y a una temperatura de 150°C. Se hace pasar la mezcla entrante a través de un mezclador estático durante 10 segundos, seguido de la adición de la sal de ácido fosfónico, (((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)etilfosfonato) de calcio (Irganox™ 1425 de Ciba Corporation) (I-1425) y suficiente sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) y suficiente sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Irgafos™ 168, también de Ciba Corporation, I-168), para dar 1000 ppm en el polímero volatilizado.

45 La corriente del producto se calienta luego a 250°C, a 3,5 MPa, y se desvolatiliza en un proceso de desvolatilización en dos etapas. La primera etapa opera a 1,5 MPa y 200°C, después de la cual la corriente de polímero se recalienta a 250°C y pasa a un recipiente separador donde el disolvente restante se retira mediante vacío. El contenido de HCl en la purga de etileno sin reaccionar, que sale del desvolatilizador, se determina una vez que se alcanzan las condiciones de operación en estado estacionario. La corriente de polímero fundido resultante pasa luego a través de una matriz que conforma la masa fundida y una cortadora, y se enfría en un baño de agua para dar glóbulos sólidos que tienen un contenido de disolvente residual del 0,2 por ciento. La polimerización se interrumpe después de producir aproximadamente 25 kg de polímero.

En el experimento comparativo, se inyecta estearato de calcio (CaSt) que contiene 3 por ciento de agua en forma de una suspensión al 9 por ciento en disolvente de n-alcano C_{8-10} , antes de pasar la mezcla a través de un mezclador estático en línea. Se añaden al mismo tiempo dos antioxidantes de fenol impedido, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)etanoato de n-octadecilo (Irganox™ 1076 de Ciba Corporation) (I-1076) y 1,6-hexametileno-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato) (Irganox™ 1010 de Ciba Corporation) (I-1010) y el I-168 (1000 ppm).

Los productos poliméricos así producidos son sometidos a medidas de HCl en la fase vapor que hay por encima de la matriz durante la extrusión. Los experimentos de extrusión se realizan a escala de laboratorio en un extrusor de doble tornillo co-rotativo, APV Baker MP19TC, con un diámetro de tornillo de 19 mm y una longitud del cuerpo cilíndrico de 40 D. El perfil de temperaturas en las zonas 1 a 7 es de 170°C a 230°C con incrementos de 10°C, la temperatura de la matriz es de 240°C, y las temperaturas de la masa fundida están entre 248°C y 251°C. El extrusor se opera a 300 rpm, torsión entre el 57 y 74 por ciento, y una producción entre 2,9 y 3,1 kg/h. Se recogen muestras mediante succión usando tubos Dräger con un margen de sensibilidad de 1 – 10 ppm/litro de volumen de muestra. Las muestras tomadas durante la extrusión son recogidas durante 20 minutos con un caudal de 520 ml/minuto, con la entrada del tubo Dräger situado 0,7 cm por encima de la abertura de la matriz (P-HCl). Las medidas del gas de purga de etileno se determinan también mediante el uso de tubos Dräger con un caudal de 520 ml/minuto hasta que se alcance un valor de 10 ppm o un tiempo máximo de muestreo de 5 minutos. Los valores registrados están normalizados para 1 litro de gas de muestra.

Los receptáculos cilíndricos de aluminio (7,5 cm de alto, 2,2 cm de diámetro) que contienen aproximadamente 25 g de polímero, se calientan bajo nitrógeno a 225°C hasta que el polímero se funde. Se insertan verticalmente unas placas de muestreo de acero suave (5 cm x 1 cm x 1 mm, Nalco, Inc. Parte número: P5071, precalentadas limando la superficie, poniéndolas en contacto con hexano durante 5 minutos, luego con acetona durante otros 5 minutos, y secado) en el polímero fundido, en cada receptáculo. Se someten dos placas de acero de referencia al mismo procedimiento y se sitúan en receptáculos vacíos. Al cabo de 24 horas se retiran las placas de muestreo de acero con unas pinzas y el polímero se retira de la superficie con una espátula. La superficie (S_{exp}) de las placas de muestreo de acero que han estado en contacto con la muestra de polímero se miden usando un calibre y se pesa la placa de acero de muestreo (W_0) en una balanza analítica. Las placas de acero de referencia, no expuestas, se pesan también (W_{0nexp}). Las placas de acero de muestreo se suspenden luego sobre la superficie de agua en un recipiente de vidrio cerrado herméticamente (cámara de humedad) a temperatura ambiente, teniendo cuidado de que las placas de acero de muestreo no toquen las paredes del recipiente. Al cabo de 24 horas, las placas de acero de muestreo y las placas de acero de referencia se pesan de nuevo (W_{24} y W_{24nexp} , respectivamente). El peso ganado por las placas de acero de muestreo comparado con las placas de acero de referencia está relacionado con la corrosión, y el índice de corrosión expresado en g/m² se calcula como sigue:

$$CI = \frac{W_{24} - W_0}{S_{exp} - CI_0 \left(\frac{h_t - h_{exp}}{h_t} \right)}$$

en la que: CI_0 es el índice de corrosión para las placas de acero de referencia calculadas como sigue:

$$CI_0 = \frac{W_{24nexp} - W_{0nexp}}{S}$$

W_{24} es el peso (g) de la placa de acero de muestreo expuesta después de 24 horas en condiciones de humedad;

W_0 es el peso (g) de la placa de acero de muestreo expuesta después de 24 horas en contacto con el polímero;

S_{exp} es la superficie específica (m²) de la placa de acero de muestreo en contacto con el polímero;

h_t es la altura total (mm) de la placa de acero de muestreo;

h_{exp} es la altura (mm) de la parte de la placa de acero de muestreo en contacto con el polímero;

W_{24nexp} es el peso (g) de la placa de acero de referencia después de 24 horas en condiciones de humedad;

W_{0nexp} es el peso (g) de la placa de acero de referencia después de 24 en el interior del horno, antes de su exposición a la humedad; y

S es la superficie específica total (m²) de la placa de acero de referencia.

El índice de corrosión es la media de tres medidas, por separado, para cada muestra. Una puntuación de 0,0 indica que no hay corrosión y cuanto más alto es el número, mayor es la severidad de la corrosión. También se calcula, para las muestras, la desviación estándar (StD).

Se determina la formación de color, inicialmente y después de 10 días de exposición a NO₂ (gas decolorante), exponiendo placas moldeadas a 4 – 6 ppm de NO₂, a 60°C y 87 por ciento de humedad atmosférica relativa durante 10 días, según AATCC 164. Las placas (5 cm x 10 cm x 1 mm) se moldean por compresión a 130°C y 1,0 MPa, durante 3 minutos, luego 15 MPa durante 3 minutos. Las muestras se sitúan sobre una rejilla giratoria en el horno con gas decolorante a 60°C. Las coordenadas cromáticas CIE se determinan según ASTM D 1925-77. El cambio en las coordenadas cromáticas CIE es un indicio de la resistencia a la decoloración por gas. Un aumento (menos negativo) del valor b representa que amarillea. Pequeños aumentos en el valor b indican pequeño amarilleo.

Los resultados están contenidos en la Tabla 1.

Tabla 1

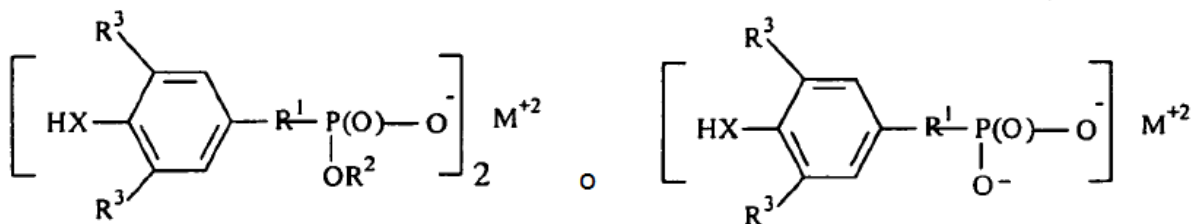
Ej.	Neutralizador (ppm)	I-1076 ppm	I-1010 ppm	R-HCl ppm	P-HCl ppm	Cl (StD)	0 días b	10 días b
A*	CaSt (1250)	250	200	3,8	1,0	0,42 (0,18)	-9,3	-3,6
1	I-1425 (1000)	0	0	0	0,9	0,11 (0)	-9,8	-7,3
2	I-1425 (750)	0	0	3,5	0,0	0,17 (0,06)	-9,6	-7,3
3	I-1425 (500)	0	0	2,2	0,5	0,31 (0,18)	-9,7	-7,3
*comparativo, no es un ejemplo de la invención								

Los resultados anteriormente mencionados indican que la puesta en práctica según la invención da como resultado una reducción sustancial de subproductos ácidos, principalmente HCl, tanto en el producto como en la corriente de recirculación con una reducción asociada en el índice de corrosión para el polímero. Además, la formación de cuerpos coloreados, determinada por las medidas b del color después de decolorar con gas, se reduce sustancialmente. Estos resultados indican que además de las propiedades antioxidantes, el aditivo componente único según la invención, consigue también la neutralización de los componentes ácidos residuales del catalizador, principalmente HCl. Añadiendo la sal de ácido fosfónico antioxidante antes de la desvolatilización, se consigue también una sustancial reducción de contenido ácido en la recirculación, reduciendo, por ello, mucho las propiedades corrosivas de la corriente de recirculación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para desactivar una especie activa de un catalizador en una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización y neutralizar los residuos del catalizador e impartir propiedades antioxidantes a un polímero olefínico, que comprende añadir un desactivador del catalizador y una sal de metal alcalinotérreo de un ácido fosfórico o de ácido fosfónico a una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización, cada uno en una cantidad al menos suficiente para desactivar la especie activa del catalizador en la corriente del polímero y neutralizar los residuos del catalizador, respectivamente, y posteriormente recuperar el producto polimérico resultante,

en el que la sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico corresponde a la fórmula:



en la que,

R¹ es un oxígeno divalente o grupo hidrocarbilenos;

R² es alquilo C₁₋₄;

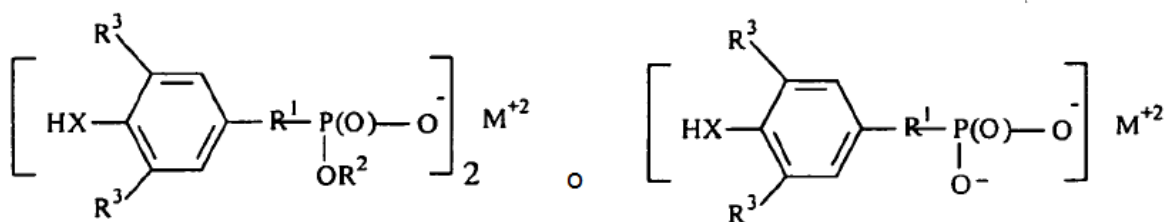
R³, individualmente en cada caso, es alquilo C₁₋₂₀;

X es oxígeno o azufre; y

M es un catión de metal alcalinotérreo.

2. Un procedimiento para reducir la corrosión, el taponamiento o la obstrucción del equipo de producción y recuperación de olefinas mientras que se desactiva la especie activa del catalizador en una corriente de polímero olefínico que sale de un reactor de polimerización y que neutraliza los residuos del catalizador, comprendiendo dicho procedimiento añadir a la corriente de polímero olefínico un desactivador del catalizador y una sal de metal alcalinotérreo de un ácido fosfórico o de un ácido fosfónico, y posteriormente recuperar el producto polimérico resultante,

en el que la sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico corresponde a la fórmula:



en la que,

R¹ es un oxígeno divalente o grupo hidrocarbilenos;

R² es alquilo C₁₋₄;

R³, individualmente en cada caso, es alquilo C₁₋₂₀;

X es oxígeno o azufre; y

M es un catión de metal alcalinotérreo.

3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el agente desactivante y la sal de metal alcalinotérreo de un ácido fosfórico o de un ácido fosfónico se combinan antes de la adición a la corriente de polímero olefínico, y a partir de ahí, dicha combinación se mezcla con la corriente de polímero olefínico.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que se añade (((3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxifenil)metil)etilfosfonato) de calcio a la corriente del polímero.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que el polímero olefínico es un homopolímero de etileno o propileno, o un copolímero de etileno con una o más α -olefinas C_{3-10} preparadas mediante el uso de una composición catalizadora que contiene un metal de transición.
- 5 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en el que la composición catalizadora comprende halógeno, un metal de transición de los Grupos 3 – 6 de la Tabla Periódica de los Elementos y, opcionalmente magnesio y/o un alcóxido; y un cocatalizador de órganoaluminio
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, en el que se emplea una solución acuosa que contiene de 0,1 a 60 por ciento de sal de ácido fosfórico o de ácido fosfónico como neutralizador y desactivador del catalizador.
- 10 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en el que la corriente de polímero, el desactivador del catalizador y la sal de metal alcalinotérreo se mezclan haciéndolos pasar a través de uno o más elementos de mezcla estática antes de la recuperación del polímero.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en el que el polímero se recupera por desvolatilización.

15

Fig. 1

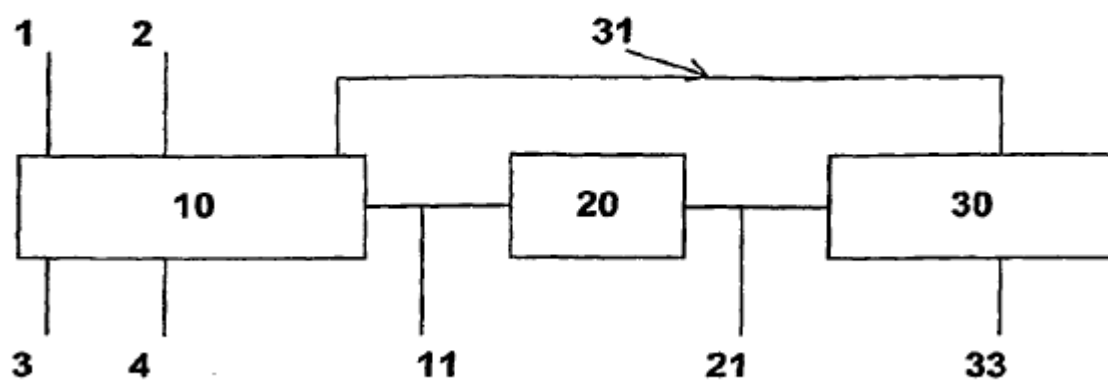


Fig. 2

