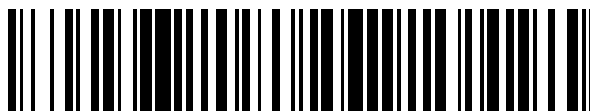


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 138**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 8/50 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009 E 09792837 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2328938**

54 Título: **Polímero basado en olefinas funcionalizado con radicales con cambio reducido de peso molecular y método**

30 Prioridad:

23.09.2008 US 99366 P

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

17.06.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48647, US**

72 Inventor/es:

STOLZ-DUNN, SANDRA, K.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 538 138 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

Polímero basado en olefinas funcionalizado con radicales con cambio reducido de peso molecular y método

Antecedentes

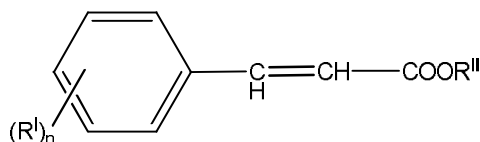
5 La presente descripción se refiere a polímeros funcionalizados, a composiciones, a artículos y a métodos para producir los mismos. En particular, la presente descripción proporciona una composición que contiene un coagente que reduce la cantidad de cambio en el peso molecular para un polímero de base olefínica que se funcionaliza con radicales.

10 Un reto continuo en la química de polímeros es la introducción de funcionalidades en un polímero de base olefínica. Las composiciones catalizadoras para la polimerización de propileno, por ejemplo, no son capaces de incorporar monómeros polares en la columna vertebral del polímero. La funcionalización de un polímero de base olefínica en procesos de fusión radicalica produce típicamente como resultado cambios en el peso molecular del polímero. Es ilustrativo el ejemplo del polipropileno que experimenta una gran degradación del peso molecular, a través de una β -escisión, durante la reacción de funcionalización con radicales, en estado fundido o en disolución.

15 El documento de la patente de Estados Unidos US-A-2004/0054086 describe copolímeros de propileno y etileno con un contenido de etileno comprendido entre 8 y 32 % en moles que han sido injertados con anhídrido maleico y un peróxido.

20 El documento de la patente de Estados Unidos US-B-5.082.742 describe un sistema adhesivo de coextrusión adecuado para combinar un polímero estirénico y una poliolefina que comprende al menos dos polímeros co-reactivos, funcionalizados, ya sea en forma de láminas en contacto o en forma de mezcla; siendo el primero de tales polímeros, (a), un polímero estirénico funcionalizado epoxi en el que dicho grupo funcional epoxi se escoge en el grupo que consiste en acrilatos o alquil-acrilatos de glicidilo, éteres de alil glicidilo, éteres de vinilglicidilo e itaconatos de glicidilo; y siendo el segundo de tales polímeros, (b), una poliolefina funcionalizada con ácido en la que dicho grupo funcional ácido se escoge en el grupo que consiste en los ácidos acrílico, metacrílico, vinilbenzoico, crotonico y cinámico.

25 El documento de la patente WO-A-02-42368 describe un método para la producción de poliolefinas que se someten al efecto del agua y que se estabilizan frente a la luz visible y ultravioleta en el que se añaden estabilizantes frente a la luz a la poliolefina. El método se caracteriza porque el estabilizante frente a la luz puede ser un éster de ácido cinámico de fórmula:



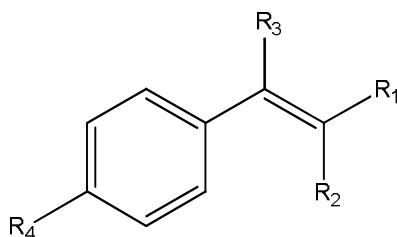
30 El documento de la patente WO-A-02-42368 describe una composición elastomérica termoplástica olefínica modificada, por ejemplo un homopolímero de polipropileno, formada por la mezcla en estado fundido de dicho elastómero termoplástico con un generador de radicales libres, por ejemplo un peróxido orgánico y un agente de curado o co-entrecruzamiento, por ejemplo ácidos maleico o cinámico o sus mezclas.

35 Sería conveniente un polímero de base olefínica funcionalizado que presente un cambio de peso molecular reducido como resultado de la funcionalización y un procedimiento para producir el mismo.

Sumario

40 La presente descripción proporciona una composición que incluye coagentes que inhiben la degradación y/o el cambio de peso molecular durante la funcionalización con radicales y procedimientos relacionados para inhibir la degradación y/o para minimizar el cambio de peso molecular que utilizan las composiciones. La presente descripción proporciona además artículos que contienen polímeros de base olefínica funcionalizados por medio del coagente.

En una realización, se proporciona una composición. La composición incluye un polímero de base de olefina y un derivado de cinamoilo. El derivado de cinamoilo tiene la estructura siguiente:



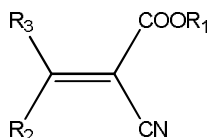
R₁ se escoge entre un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo ciano y un grupo imidazolilo. R₂ se escoge entre hidrógeno y un grupo ciano. R₃ se escoge entre hidrógeno y un grupo alquilo. R₄ se escoge entre hidrógeno y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

- 5 El polímero de base de olefina es un polímero a base de etileno o un polímero a base de propileno. En una realización, el polímero de base de olefina es un polímero a base de propileno.

En una realización, el derivado de cinamoilo es trans-4-etoxicinamato de etilo.

En una realización, el derivado de cinamoilo es trans-cinamato de etilo.

- 10 En una realización, se proporciona otra composición. La composición incluye un polímero de base olefínica y un compuesto de tipo ciano-acrilato. El compuesto de ciano-acrilato tiene la fórmula:



R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. R₂ se escoge entre hidrógeno, un grupo indolilo y un grupo fenilo. R₃ se escoge entre hidrógeno y un grupo fenilo.

- 15 El polímero de base de olefina es un polímero a base de etileno o un polímero a base de propileno. En una realización, el polímero de base de olefina es un polímero a base de propileno.

En una realización, el compuesto de cianoacrilato es 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo.

En una realización, el compuesto de cianoacrilato es trans-α-ciano-3-indolacrilato de etilo.

- 20 En una realización, se proporciona un polímero de base de olefina funcionalizado (tal como una cadena polimérica de base de etileno o una cadena polimérica a base de propileno). El polímero de base olefínica funcionalizado incluye una cadena polimérica a base de propileno y un coagente injertado unido a la cadena polimérica. Hay un agente funcional enlazado al coagente injertado. El coagente injertado es un derivado de cinamoilo injertado.

En una realización, el derivado de cinamoilo injertado incluye trans-4-etoxicinamato de etilo.

En una realización, el derivado de cinamoilo injertado incluye trans-cinamato de etilo.

En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico.

- 25 En una realización, se proporciona otro polímero de base de olefina funcionalizado (tal como una cadena polimérica a base de etileno o una cadena polimérica a base de propileno). El polímero de base de olefina funcionalizado incluye una cadena de polímero a base de propileno y un compuesto de tipo cianoacrilato injertado enlazado a la cadena polimérica.

En una realización, el compuesto de cianoacrilato injertado incluye 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo.

- 30 En una realización, el compuesto de cianoacrilato injertado incluye trans-α-ciano-3-indolacrilato de etilo.

En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico.

- 35 En una realización, se proporciona un procedimiento para producir un polímero de base de olefina funcionalizado. El procedimiento incluye mezclar un polímero de base de olefina, un iniciador de radicales libres, un agente funcional y un coagente. El coagente es un derivado de cinamoilo y/o una composición de cianoacrilato. El procedimiento incluye formar radicales del polímero con el iniciador de radicales libres e injertar, con el coagente, el agente funcional a los radicales del polímero. Los radicales del polímero se forman a partir del polímero de base de olefina.

En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico. El procedimiento incluye formar un polímero de base de olefina funcional que contiene de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso de anhídrido maleico, tomando como base el peso del polímero funcional de base de olefina.

5 En una realización, el polímero de base de olefina es un polímero a base de propileno. El procedimiento incluye disminuir, con el coagente, las reacciones de escisión durante el mismo.

En una realización, el procedimiento incluye mezclar trans-4-etoxicinamato de etilo con un polímero de base de propileno, con el iniciador de radicales libres y con el agente funcional.

En una realización, el procedimiento incluye mezclar trans-cinamato de etilo con un polímero de base de propileno, con el iniciador de radicales libres y con el agente funcional.

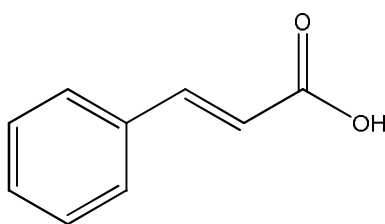
10 En una realización, la presente descripción proporciona un objeto tal como un artículo, una película, una fibra, un sistema adhesivo de coextrusión (o capa de unión) y/o una lámina. El objeto contiene o, en caso contrario, está compuesto, de uno o más de los presentes polímeros de base de olefina funcionalizados.

Descripción detallada

15 Cualquier intervalo numérico enumerado en este documento incluye todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior del intervalo, en incrementos de una unidad, siempre y cuando haya al menos dos unidades de separación entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se ha establecido que una propiedad de composición, física o de otro tipo, como, por ejemplo, peso molecular, índice de fusión, etc. es de 100 a 1000, debe entenderse que todos los valores individuales, como 100, 101, 102, etc. y los sub-intervalos como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200 etc, están expresamente enumerados en esta especificación. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno, o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.) se considera que una unidad es 0,0001, 0,0001, 0,01 o 0,1, según sea lo adecuado en cada caso. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de diez (por ejemplo de 1 a 5), se considera, típicamente, una unidad igual a 0,1. Esto son solo ejemplos de lo que específicamente se pretende y debe considerarse que todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados, se establecen de manera expresa en esta solicitud. En otras palabras, cualquier intervalo numérico aquí indicado incluye cualquier valor o sub-intervalo dentro del intervalo establecido. Como se discute en esta memoria, se establecen intervalos numéricos en referencia a la densidad, al porcentaje en peso de los componentes, a los pesos moleculares y otras propiedades.

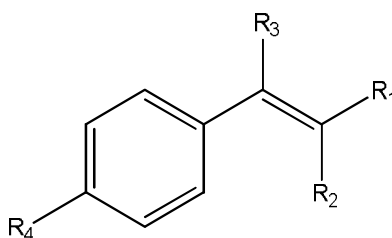
25 En una realización, se proporciona una composición que contiene un polímero de base de olefina y un derivado de cinamoilo. El polímero de base de olefina puede ser un polímero a base de etileno o un polímero a base de propileno. Según se usa en este documento, la expresión "derivado de cinamoilo" se refiere a un compuesto derivado de ácido cinámico. El ácido cinámico tiene la estructura que se muestra a continuación:

(I)



35 El derivado de cinamoilo se puede formar a partir de ácido cinámico como se sabe comúnmente en la técnica. Un proceso no limitador para preparar el derivado de cinamoilo es por medio de la esterificación. El derivado de cinamoilo tiene la fórmula:

(II)



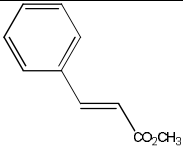
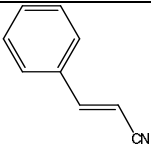
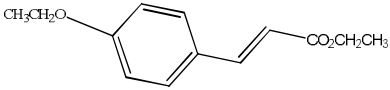
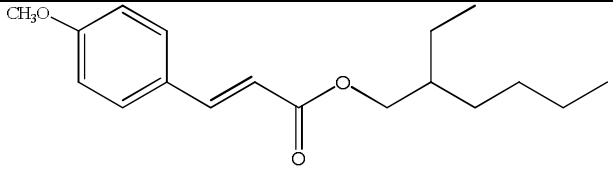
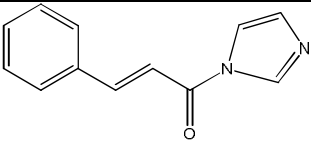
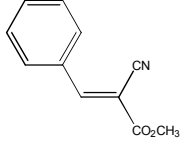
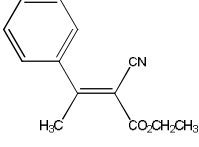
40 donde R₁ es un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo ciano o un grupo imidazolilo;

R₂ es un hidrógeno o un grupo ciano;

R₃ es un hidrógeno o un grupo alquilo y

R₄ es un hidrógeno o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

- 5 En una realización, R₁ es un grupo éster. El grupo éster de R₁ contiene de 2 a 10 átomos de carbono y es lineal o ramificado. En la tabla 1 de la página siguiente se proporcionan derivados de cinamoilo adecuados como ejemplos no limitadores.

Derivado de cinamoilo	Estructura	Número CAS
trans-cinamato de etilo		103-36-6
Cinamonitrilo		1885-38-7
trans-4-etoxicinamato de etilo		1504-69-4
trans-4-metoxicinamato de 2-etilhexilo		83834-59-7
1-trans-cinamoilimidazol		1138-15-4
trans-α-cianocinamato de etilo		2169-69-9
2-ciano-3-fenil-2-butenato de etilo		18300-89-5

En una realización, el derivado de cinamoilo no contiene componente heterocíclico.

En una realización, el derivado de cinamoilo es trans-cinamato de etilo.

- 10 En una realización, el derivado de cinamoilo es trans-4-etoxicinamato de etilo.

El polímero de base de olefina puede ser un polímero de base de etileno o un polímero de base de propileno. En una realización, el polímero de base de olefina es un polímero de base de propileno. Entre los polímeros de base de propileno adecuados se incluyen homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno. El polipropileno homopolímero puede ser polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico. El interpolímero de propileno puede ser un copolímero de bloques o al azar o un terpolímero de base propilénica. También se pueden usar copolímeros de reactor de polipropileno.

- 15

Entre los comonómeros para polimerizar con propileno se incluyen los siguientes compuestos: 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano y estireno. En una realización, los comonómeros incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 5 De forma opcional, el polímero de base de propileno puede comprender monómeros que tienen al menos dos dobles enlaces, que son, preferiblemente dienos o trienos. Entre los comonómeros adecuados de tipo dieno o trieno se incluyen: 7-metil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 5,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno; 6-metil-1,5-heptadieno; 1,3-butadieno; 1,6-heptadieno; 1,7-octadieno; 1,8-nonadieno; 1,9-decadieno; 1,10-undecadieno; norborneno; tetraciclododeceno; o mezclas de ellos; butadieno; hexadienos; octadienos; 1,4-hexadieno; 1,9-decadieno; 4-metil-1,4-hexadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; dicitropentadieno y 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

- 10 Otros comonómeros insaturados adicionales son: 1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; norbornadieno y dicitropentadieno; compuestos aromáticos vinílicos que tienen de 8 a 40 átomos de carbono, entre los que se incluyen estireno, orto, meta y para-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y compuestos aromáticos vinílicos que tienen de 8 a 40 átomos de carbono sustituidos con halógenos, tales como cloroestireno y fluoroestireno.

- 15 Entre los interpolímeros de propileno de interés particular se incluyen los siguientes: propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno y propileno/etileno/estireno y, preferentemente, el interpolímero de propileno/etileno. Se forman polipropilenos adecuados de la forma conocida en la técnica, por ejemplo, utilizando catalizadores de centro o sitio único (metalloceno o de geometría restringida) o catalizadores de tipo Ziegler-Natta. El propileno y los comonómeros opcionales, como etileno, o monómeros de tipo alfa-olefina, se polimerizan en las condiciones habituales de la técnica, por ejemplo como describen Galli et al. en Angew. Macromol. Chem, volumen 120, 73 (1984) o E.P. Moore et al. en Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, New York, 1996, en especial en las páginas 11 a 98. Los polímeros de polipropileno incluyen el homopolímero de polipropileno KF 6100 de la compañía Shell; el copolímero de polipropileno KS 4005 de Solvay; el terpolímero de polipropileno KS 300 de Solvay; y las resinas de polipropileno de referencia INSPIRE™ de The Dow Chemical Company. Otros interpolímeros adicionales de base propilénica incluyen los descritos en la solicitud de patente provisional de Estados Unidos número 60/988.999 (registrada el 19 de noviembre de 2007).

- 20 Dentro del ámbito de la descripción caen los interpolímeros de propileno/ α -olefina, que contienen una mayor parte de propileno polimerizado, en porcentaje en peso (sobre la base del peso total del interpolímero). Entre los polímeros de base polipropileno adecuados se incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (Exxon Mobil Chemical Company), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Company), polímeros REXTAC™ (Huntsman), polímeros VESTOPLAST™ (Degussa) y polímeros PROFAX PF-611 y PROFAX PF-814 (Montell).

- 25 En una realización, los polímeros de base de propileno incluyen propileno y, típicamente, etileno y/o uno o más comonómeros insaturados y están caracterizados por tener al menos una, o más de una, de las propiedades siguientes: (i) picos de RMN de ^{13}C , de igual intensidad, que corresponden a un regio-error a aproximadamente 14,6 ppm y aproximadamente 15,7 ppm; (ii) un índice de asimetría, S_{ix} , mayor de aproximadamente -1,20; (iii) una curva de DSC (calorimetría diferencial de barrido) con un valor de T_{fus} que permanece esencialmente constante y un valor de T_{max} que disminuye a medida que aumenta en el interpolímero la cantidad de comonómero (es decir, las unidades derivadas de etileno y/o del comonómero o comonómeros insaturados) y (iv) un patrón de difracción de rayos X que indica más cristales de forma gamma que un interpolímero comparable preparado con un catalizador de tipo Ziegler-Natta. En una realización adicional, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno y etileno.

- 30 En una realización, los polímeros de base propilénica son polímeros VERSIFY™, comercializados por la empresa The Dow Chemical Company. Se señala, que, en lo que respecta a la propiedad (i), la distancia entre los dos picos de RMN de ^{13}C es de aproximadamente 1,1 ppm. Estos interpolímeros de base de propileno se fabrican utilizando un catalizador no metallocénico, centrado en metal, con ligando heteroarílico. Típicamente, los interpolímeros de esta realización se caracterizan por al menos una, o al menos dos, más o al menos tres, o las cuatro de estas propiedades.

- 35 Con respecto a la propiedad relativa a los rayos X del subpárrafo (iv) indicada previamente, un interpolímero "comparable" es uno que tiene la misma composición monomérica dentro de un porcentaje en peso del 10 por ciento, y el mismo Mw (peso molecular promedio en peso) dentro de un 10 por ciento en peso. Por ejemplo, si un interpolímero de la invención de propileno, etileno y 1-hexeno tiene un 9 por ciento en peso de etileno y un 1 por ciento en peso de 1-hexeno y tiene un Mw de 250.000, entonces un polímero comparable podría tener de 8,1 a 9,9 por ciento en peso de etileno, de 0,9 a 1,1 por ciento de 1-hexeno y un Mw de 225.000 a 275.000 y estaría preparado con un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

Los interpolímeros de base de propileno de esta descripción comprenden, típicamente, unidades derivadas de propileno en una cantidad de al menos 60 por ciento en peso, o al menos 80 por ciento en peso, o al menos 85 por

- ciento en peso del interpolímero (sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables). La cantidad típica de unidades derivadas de etileno en los interpolímeros de propileno y etileno es de al menos 0,1 por ciento en peso, o al menos 1 por ciento en peso, o al menos 5 por ciento en peso; y la cantidad máxima de unidades derivadas de etileno presente en estos interpolímeros es típicamente no mayor de 35 por ciento en peso, o no mayor de 20 por ciento en peso, o no mayor de 10 por ciento en peso del interpolímero (sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables). La cantidad de unidades derivadas del comonomero o de los comonomeros insaturados adicionales, si están presentes, es típicamente, al menos 0,01 o al menos 1 por ciento en peso, o al menos 5 por ciento en peso; y la cantidad típica máxima de unidades derivadas del comonomero o de los comonomeros insaturados adicionales no supera típicamente el 35 por ciento en peso, o no supera el 30 por ciento en peso y más o no supera el 20 por ciento en peso del interpolímero (sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables). El total combinado de las unidades derivadas de etileno y las derivadas de cualquier comonomero insaturado no supera, típicamente, 40 por ciento en peso o no supera 30 por ciento o no supera 20 por ciento en peso del interpolímero (sobre la base del peso total de monómeros polimerizables).
- En una realización, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno, etileno y, opcionalmente, uno o más comonomeros insaturados, por ejemplo, α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, dienos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono y compuestos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno). Estos interpolímeros se caracterizan porque comprenden al menos 60 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno, de 0,1 a 35 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno y de 0 a 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros insaturados, con la condición de que el porcentaje en peso combinado de las unidades derivadas de etileno y del comonomero o los comonomeros insaturados no supere 40 por ciento en peso (sobre la base del peso total de los monómeros polimerizables).
- En otra realización, el interpolímero de base de propileno comprende unidades derivadas de propileno y de uno o más comonomeros insaturados. Estos interpolímeros se caracterizan por tener al menos 60 por ciento en peso de las unidades derivadas de propileno y de 0,1 a 40 por ciento en peso de las unidades derivadas del comonomero o comonomeros insaturados. Los porcentajes en peso se basan en el total del peso de los monómeros polimerizables.
- Los comonomeros insaturados usados en la realización práctica de esta descripción incluyen α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, en especial α -olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno; diolefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitlopentadieno; compuestos vinilaromáticos que tienen de 8 a 40 átomos de carbono, incluyendo estireno, orto, meta y para-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno y compuestos vinilaromáticos que tienen de 8 a 40 átomos de carbono sustituidos con halógenos como cloroestireno y fluroestireno.
- En una realización, el interpolímero de base de propileno tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) igual a o mayor de 0,1 o igual a o mayor de 0,2, o igual a o mayor de 0,5 g/10 min. En otra realización, el interpolímero de base propilénica tiene un índice de fluidez (MFR) igual a o menor de 100, o igual a o menor de 50, o igual a o menor de 20 g/10 min. El MFR se mide de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D-1238 (2,16 kg, 230 °C). En otra realización, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En otra realización más, el contenido de etileno del interpolímero varía de 0,1 a 30 por ciento en peso, o de 0,5 a 25 por ciento en peso, o de 1 a 10 por ciento en peso, sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables.
- En otra realización, el interpolímero de base de propileno tiene un índice de fluidez (MFR) de 0,1 a 100 g/10 min o de 0,5 a 50 g/10 min, o de 1 a 10 g/10 min. Se incluyen aquí todos los valores individuales y todos los subintervalos de 0,1 a 100 g/10 min y se consideran descritos en este documento. El MFR se mide de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D-1238 (2,16 kg, 230 °C).
- En otra realización, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En otra realización más, el contenido de etileno del interpolímero varía de 0,1 a 30 por ciento en peso, o de 0,5 a 25 por ciento en peso, o de 1 a 20 por ciento en peso, sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables.
- En otra realización, el interpolímero de base de propileno tiene una densidad igual a o menor de 0,90 g/cc, o igual a o menor de 0,89 g/cc, o igual a o menor de 0,88 g/cc. En otra realización, el interpolímero de base de propileno tiene una densidad igual a o mayor de 0,83 g/cc, o igual a o mayor de 0,84 g/cc, o igual a 0,85 g/cc. En una realización, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero varía de 0,1 a 30 por ciento en peso, o de 0,5 a 25 por ciento en peso, o de 1 a 20 por ciento en peso, sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables.
- En otra realización, el interpolímero de base de propileno tiene una densidad de 0,83 g/cc a 0,90 g/cc, o de 0,84 g/cc a 0,89 g/cc, o de 0,85 g/cc a 0,88 g/cc. Se incluyen aquí todos los valores individuales y todos los subintervalos de 0,83 g/cc a 0,90 g/cc y se consideran descritos en este documento. En una realización, el contenido de etileno del interpolímero varía de 0,1 a 30 por ciento en peso, o de 0,5 a 25 por ciento en peso, o de 1 a 20 por ciento en peso, sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables.

En otra realización, el interpolímero de base de propileno tiene una distribución de pesos moleculares igual a o menor de 6, o igual a o menor de 5,5, o igual a o menor de 5. En otra realización, la distribución de pesos moleculares es igual a o mayor de 1,5, o igual a o mayor de 2, o igual a o mayor de 2,5. En una realización, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero varía de 0,1 a 30 por ciento en peso, o de 0,5 a 25 por ciento en peso, o de 1 a 20 por ciento en peso, sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables.

En otra realización, el interpolímero de base de propileno tiene una distribución de pesos moleculares de 1,5 a 6, o de 2,5 a 5,5 o de 3 a 5. Se incluyen aquí todos los valores individuales y todos los subintervalos de 1,5 a 6 y se consideran descritos en este documento. En una realización, el interpolímero de base de propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero varía de 0,1 a 30 por ciento en peso, o de 0,5 a 25 por ciento en peso, o de 1 a 20 por ciento en peso, sobre la base del total del peso de los monómeros polimerizables.

Como se ha discutido previamente en el texto, se pueden preparar los interpolímeros de base de propileno utilizando un catalizador con ligando heteroarílico, de centro metálico, en combinación con uno más activadores, por ejemplo, un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de los siguientes: hafnio y/o zirconio. Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha encontrado que se prefiere el uso de hafnio como metal, cuando se compara con zirconio como metal, para catalizadores de ligandos heteroarílicos. En ciertas realizaciones, los catalizadores son composiciones que comprenden el ligando y el metal precursor y, de manera opcional, pueden incluir adicionalmente un activador, una combinación de activadores, o un grupo activador.

Los catalizadores usados para preparar los interpolímeros de base de propileno incluyen adicionalmente catalizadores que comprenden complejos de hafnio con ligandos auxiliares, complejos de zirconio con ligandos auxiliares y, opcionalmente, activadores, que catalizan reacciones de polimerización y de copolimerización, en particular con monómeros que son olefinas, diolefinas u otros compuestos insaturados. Se pueden usar complejos de zirconio, complejos de hafnio, composiciones o compuestos. Los complejos metal-ligando pueden estar en estado neutro o cargados. La proporción de ligando a metal puede también variar; la proporción exacta depende de la naturaleza del ligando y del complejo metal-ligando. El complejo o complejos metal-ligando puede tomar diferentes formas, por ejemplo, pueden ser monoméricos, diméricos o incluso de un orden superior. Estructuras catalizadoras y ligandos asociados adecuados se describen en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.919.407.

En otra realización, el polímero de base de propileno comprende al menos 50 por ciento en peso de propileno (tomando como base el peso total de monómeros polimerizables) y al menos 5 por ciento en peso de etileno (tomando como base el peso total de monómeros polimerizables) y tiene picos de RMN de ^{13}C , correspondientes a un regio-error, a aproximadamente 14,6 ppm y aproximadamente 15,7 ppm y los picos son aproximadamente de la misma intensidad (véase, por ejemplo, el documento de la patente de Estados Unidos número 6.919.407).

Los interpolímeros de base de propileno se pueden producir mediante cualquier procedimiento conveniente. En una realización, los reactivos del proceso, es decir: (i) propileno, (ii) etileno y/o uno o más comonómeros insaturados, (iii) catalizador y (iv) opcionalmente, disolvente y/o un regulador de peso molecular (por ejemplo, hidrógeno), se alimentan a un recipiente de reacción único con cualquier diseño adecuado, por ejemplo, un depósito con agitación, un circuito cerrado o un lecho fluidizado. Los reactivos del proceso se ponen en contacto dentro del recipiente de reacción en condiciones apropiadas (por ejemplo, en disolución, en forma de pasta, en fase gaseosa, en suspensión, con alta presión) para formar el polímero deseado y luego se recupera la salida del reactor para su procesamiento post-reacción. Se describen condiciones de polimerización adecuadas en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.919.407.

Los polímeros de base de propileno pueden tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal y como se describen en el presente documento.

Los interpolímeros de propileno y α -olefina pueden tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal y como se describen en el presente documento.

Los interpolímeros de propileno y etileno pueden tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas tal y como se describen en el presente documento.

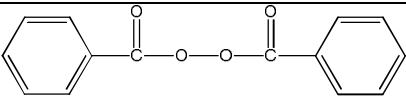
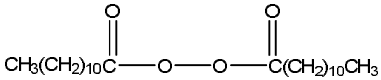
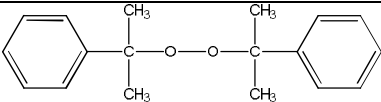
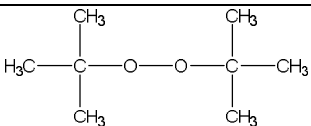
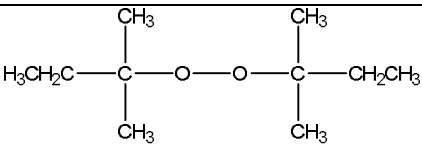
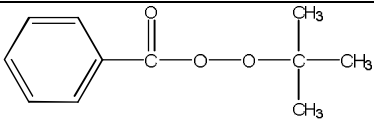
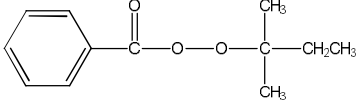
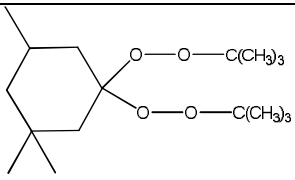
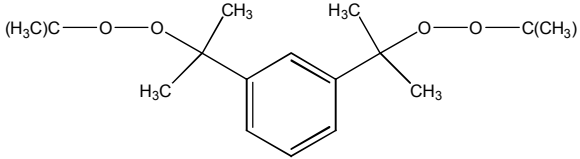
En una realización, la composición incluye un iniciador de radicales libres junto con el polímero de base de olefina y el derivado de cinamoilo. Tal y como se usa en el presente documento, un "iniciador de radicales libres" o "iniciador" es un compuesto que, cuando se pone en contacto con un polímero de base de olefina, extrae un hidrógeno de la columna vertebral de la cadena polimérica para formar un radical de polímero o un macroradical polimérico. Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar reacciones de injertado descomponiéndose para formar radicales libres, entre los que se incluyen compuestos que contienen grupos azo, peroxiácidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Se han descrito muchos de estos

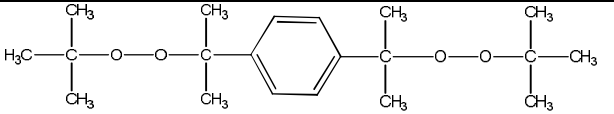
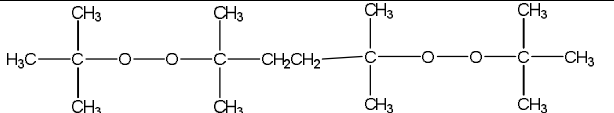
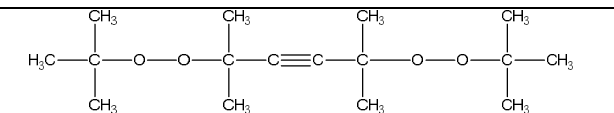
compuestos y sus propiedades (referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke editores, "Polymer Handbook", 4ª edición, Wiley, New York, 1999, sección II, páginas 1-76).

5 En una realización, la especie que se forma por la descomposición del iniciador de radicales libres es un radical libre que tiene como base oxígeno. Entre los ejemplos, no limitadores, de radicales libre a base de oxígeno se incluyen peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo. Ejemplos no limitadores de iniciadores de radicales libres adecuados que se usan habitualmente para modificar la estructura de los polímeros si listan más adelante. También se muestran más adelante las estructuras químicas respectivas y los rendimientos teóricos de radicales. El rendimiento teórico de radicales es el número teórico de radicales libres que se generan por mol de iniciador. Para un peróxido, este valor es de dos radicales por grupo funcional peróxido.

10 En la tabla 2 que va a continuación se proporcionan ejemplos no limitadores de iniciadores de radicales libres.

Tabla 2

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento teórico de radicales
Peróxido de benzoilo		2
Peróxido de lauroilo		2
Peróxido de dicumilo		2
Peróxido de d-t-butilo		2
Peróxido de di-t-amilo		2
Peroxibenzoato de t-butilo		2
Peroxibenzoato de t-amilo		2
1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano		4
α,α'-bis-(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno		4

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento teórico de radicales
α,α' -bis-(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno		4
2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano		4
2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino		4

En una realización, el iniciador de radicales libres es LUPEROX® 101 (2,5-bis(ter-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano), que se puede obtener del proveedor Arkema Inc., Filadelfia, PA, Estados Unidos.

En una realización, se proporciona una composición que incluye un agente funcional, el polímero de base de olefina, el derivado de cinamoilo y el iniciador de radicales libres. Tal y como se usan en este documento, “injerto” o “injertado” son términos que se refieren a una reacción en la cual un compuesto se enlace o se une sobre la columna vertebral de un polímero o sobre una cadena polimérica. El enlace puede ser un enlace covalente. El agente funcional puede ser injertado directa o indirectamente (por medio del coagente) a la columna vertebral polimérica. Una vez que se ha enlazado al polímero, el agente funcional proporciona funcionalidad al polímero.

Ejemplos no limitadores de grupos funcionales adecuados son los siguientes: ácido carboxílico, éster, anhídrido, amina primaria, amina secundaria, carboxilo, formilo e hidroxilo. Ejemplos no limitadores de agentes funcionales adecuados incluyen los compuestos siguientes: anhídrido maleico, ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de glicidilo, acrilamida, viniltrialcoxisilanos, maleato de dibutilo, maleato de dicitclohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido alqueniilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, sus ésteres, sus imidas, sus sales y sus aductos Diels-Alder y cualquier combinación de las sustancias precedentes.

Se ha descubierto de manera sorprendente que la provisión del presente derivado de cinamoilo durante el proceso de funcionalización por radicales inhibe, evita o disminuye la degradación del polímero y/o la disminución de peso molecular en polímeros de base de propileno. (Se entiende que la funcionalización radicalica del polietileno proporciona un entrecruzamiento o reticulación que aumenta el peso molecular; la provisión del presente derivado de cinamoilo durante el proceso de funcionalización por radicales inhibe, evita o disminuye el aumento de peso molecular en polímeros de base de etileno funcionalizados radicalmente). Sin que los autores pretendan dar por cierta ninguna teoría concreta, se cree que los macroradicales del polímero se generan en las etapas iniciales del proceso de funcionalización. La termólisis del iniciador de radicales libres presente en la composición extrae el hidrógeno terciario del polímero de base de olefina lo que produce un macroradical polimérico. En el caso de polímeros de base de propileno, el macroradical del polímero conducirá rápidamente a la degradación del polipropileno a través de un proceso de β -escisión, a menos que el macroradical polimérico sea interceptado o estabilizado por alguna especie, de tal forma que tenga el efecto de translocar el iniciador de radicales libres lejos de la columna vertebral polimérica, o bien que el iniciador de radicales libres reaccione con alguna otra especie para generar un producto que termine la cadena radicalica mediante algún medio como desproporciónación o recombinación. El presente derivado de cinamoilo reacciona rápida y eficientemente con el macroradical polimérico. Esto promueve la funcionalización del polímero de base de olefina sin degradar el mismo y disminuir su peso molecular.

Se ha descubierto también de forma sorprendente que el presente derivado de cinamoilo no requiere la presencia de anhídrido maleico para inhibir la degradación del polímero durante el proceso de funcionalización con radicales, como es habitual con los agentes convencionales que inhiben la degradación. De acuerdo con ello, el presente derivado de cinamoilo se puede usar con otros agentes funcionales aparte de con el anhídrido maleico. Tales agente funcionales pueden proporcionar o no un efecto sinérgico para inhibir la degradación del peso molecular cuando se combinan con el derivado de cinamoilo.

En una realización, la composición incluye un iniciador de radicales libres, el polímero de base de olefina y el derivado de cinamoilo. El iniciador de radicales libres puede ser cualquier iniciador de radicales libres como los que se han descrito previamente en el texto. El iniciador de radicales libres está presente en una cantidad suficiente para

proporcionar una proporción molar de derivado de cinamoilo a radicales libres formados por el iniciador de radicales libres de 0,5:1 a 5:1. En una realización adicional, el iniciador de radicales libres es LUPEROX® 101.

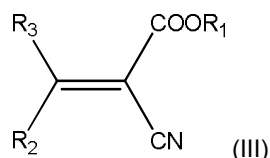
En una realización, la composición incluye de 2 por ciento en peso a 10 por ciento en peso o de 4 por ciento en peso a 8 por ciento en peso o 6 por ciento en peso del agente funcional, sobre el peso de la composición.

5 En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico.

En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico presente en la composición es menor o igual de 100 ppc (partes por cien, sobre la base del peso del polímero de base de olefina), o menos de 5 ppc, o de 0,5 ppc a 10 ppc, o de 0,5 ppc a 5 ppc. Se considera en este documento que se incluyen y describen todos los valores individuales y todos los subintervalos de 0,05 ppc a 10 ppc.

10 En otra realización, la cantidad de iniciador de radicales libres usada en la reacción de funcionalización es igual a o menor 20 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero de base de propileno, o igual a o menor de 6 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero de base de propileno, o igual a o menor de 3 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero de base de propileno. Se considera en este documento que se incluyen y describen todos los valores individuales y todos los subintervalos de 0,01 milimoles a 20 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero de base de propileno.

15 En una realización, se proporciona otra composición que incluye un polímero de base de olefina y un compuesto de tipo ciano-acrilato. El compuesto de tipo ciano-acrilato tiene la estructura (III) siguiente:



donde R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

20 R₂ es hidrógeno, un grupo indolilo o un grupo fenilo y

R₃ es hidrógeno o un grupo fenilo. El grupo fenilo de R₂ y/o de R₃ puede ser sustituido o no sustituido. En una realización, el grupo fenilo de R₂ y/o de R₃ está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. En la tabla 3 que va a continuación se proporcionan ejemplos no limitadores de composiciones de tipo ciano-acrilato adecuadas.

25

Tabla 3

Composición de tipo ciano-acrilato	Estructura	Número CAS
trans-α-ciano-3-indolacrilato de etilo		62309-96-0
2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo		5232-99-5

En una realización, el compuesto de tipo ciano-acrilato es 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo.

En una realización, el compuesto de tipo ciano-acrilato es trans-α-ciano-3-indolacrilato de etilo.

El polímero de base de olefina puede ser cualquier polímero de base de etileno o cualquier polímero de base de propileno, tal y como se ha discutido previamente en este texto. En una realización, el polímero de base de olefina es un polímero de base de propileno.

5 En una realización, la composición incluye un iniciador de radicales libres, el polímero de base de olefina y la composición de tipo ciano-acrilato: El iniciador de radicales libres puede ser cualquier iniciador de radicales libres como se ha descrito previamente en el texto. El iniciador de radicales libres está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una proporción molar del compuesto de tipo ciano-acrilato a los radicales libres formados por el iniciador de radicales libres de 0,5:1 a 5:1. En otra realización, el iniciador de radicales libres es LUPEROX® 101.

10 En una realización, la composición incluye un agente funcional, el iniciador de radicales libres, el polímero de base de olefina y la composición de tipo ciano-acrilato. De manera sorprendente se ha descubierto que la provisión del presente compuesto de tipo ciano-acrilato durante el proceso de funcionalización por radicales inhibe o disminuye la degradación del polímero y/o minimiza el cambio de peso molecular (cuando se usa junto con la funcionalización radicalica de polímeros de base de etileno, el presente compuesto de tipo ciano-acrilato disminuye o minimiza el aumento de peso molecular resultante de la reticulación). Asimismo se ha descubierto también de forma
15 sorprendente que el presente compuesto de tipo ciano-acrilato no requiere la presencia de anhídrido maleico para inhibir la degradación del polímero durante el proceso de funcionalización radicalica. Sin que los autores pretendan dar por cierta ninguna teoría concreta, se cree que el compuesto de tipo ciano-acrilato inhibe la degradación del polímero sobre la base de los mismos principios, o sustancialmente los mismos, que se han discutido previamente en el texto, con respecto al derivado de cinamoilo.

20 El agente funcional puede ser cualquier agente funcional como se ha descrito previamente en este documento. En una realización adicional, la composición incluye de 2 % en peso a 10 % en peso, o de 4 % en peso a 8 % en peso, o 6 % en peso del agente funcional, tomando como base el peso de la composición. Todavía en otra realización más, el agente funcional es anhídrido maleico.

25 En una realización, se proporciona un procedimiento para producir un polímero de base de olefina funcionalizado. El procedimiento incluye mezclar un polímero de base de olefina, un iniciador de radicales libres, un agente funcional y un coagente para formar una mezcla. Tal y como se usa en este documento, un "coagente" es el derivado de cinamoilo y/o el compuesto de tipo ciano-acrilato. El procedimiento incluye, además, formar radicales de polímero con el iniciador de radicales de polímero e injertar, con el coagente, el agente funcional a los radicales de polímero.

30 El proceso de funcionalización se lleva a cabo en condiciones que maximizan los injertos sobre la columna vertebral del polímero y que minimizan las reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente funcional, que no se injerta en el polímero de base de propileno, o la copolimerización del agente funcional y de los coagentes que no se injertan en el polímero de base de propileno. El proceso de funcionalización puede ser un proceso de mezcla en continuo de fundido o un proceso discontinuo y puede tener lugar en un extrusor y/o en un mezclador por lotes. De manera alternativa, el proceso de funcionalización puede producirse por medio de una reacción en estado
35 sólido. la reacción puede producirse en un medio ambiente normal o en un medio ambiente inerte (esto es, bajo una capa de gas nitrógeno o una capa de gas noble).

40 En una realización, el proceso de mezcla en estado fundido se puede llevar a cabo según las etapas siguientes: introducción del polímero de base de olefina en el mezclador; fusión y mezcla mecánica del polímero de base de olefina; introducción del agente funcional en el mezclador; homogeneización de la mezcla formada por el polímero de base de olefina y el agente funcional; introducción del coagente en la mezcla; introducción del iniciador de la reacción radicalica en la mezcla; reacción funcional del polímero de base de olefina; e introducción (opcional) de un inhibidor de la reacción radicalica.

45 Se puede considerar completo el proceso de fusión y de mezcla del polímero de base de olefina cuando el par motor transmitido por el rotor de la mezcla se estabiliza. El coagente y el agente funcional se añaden al polímero de base de olefina y el proceso de mezclado continúa para formar una mezcla homogénea. Se introduce el iniciador de radicales libres una vez que es completa la homogeneización de los ingredientes de la mezcla. Posteriormente, se introduce el iniciador de radicales libres y se produce la funcionalización del polímero de base de olefina con el agente funcional.

50 En una realización, el coagente y el agente funcional se embeben ambos en el polímero de base de olefina antes de que la mezcla se haga reaccionar en estado fundido. En una realización adicional, la composición está en forma de mezcla seca durante el proceso de impregnación. En otra realización, el proceso de impregnación se produce a temperatura ambiente.

55 En una realización, el tiempo de estancia global del polímero de base de olefina en el mezclador es de 1 minuto a 45 minutos. La temperatura del proceso es de 120 °C a 230 °C. El rotor del mezclador tiene una velocidad angular de 1 rpm a 100 rpm.

La descomposición del iniciador de radicales libres en radicales se produce por medio de termólisis. Los radicales extraen hidrógeno de la columna vertebral del polímero para formar macro-radicales de polímero. En el caso de

polímeros de base de propileno, la presencia del coagente en la mezcla evita, inhibe o en otros casos reduce la aparición de reacciones de escisión colaterales. Sin que los autores deseen adherirse a ninguna teoría concreta, se cree que el coagente es nucleofílico y reacciona más fácilmente con el macro-radical de polipropileno electrofílico desfavoreciendo la reacción competidora de β -escisión. El agente funcional se enlaza a los macrorradicales de polímero por medio del coagente, para formar el polímero de base de olefina funcionalizado. En otras palabras, el agente funcional se une al coagente, con el coagente enlazándose a la macromolécula de polipropileno.

En una realización, se determina la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) del coagente. Sin que los autores se adhieran a ninguna teoría concreta, se cree que los coagentes con energías HOMO menos negativas reaccionarán más fácilmente con la macromolécula de polipropileno electrofílica, desfavoreciendo la reacción competidora de β -escisión. Usando el concepto de electrofilia del macro-radical de polipropileno para reaccionar con sustratos insaturados, se pueden usar cálculos HOMO de los sustratos insaturados para identificar candidatos como coagentes. La energía HOMO, en unidades de electronvoltios, eV, se puede usar para evaluar la nucleofilia de un sustrato insaturado. Cuanto más nucleofílico es el sustrato insaturado, menos negativa es la energía HOMO, es decir, más alto está el HOMO.

Las geometrías y las energías HOMO de los sustratos insaturados considerados se optimizaron utilizando la teoría de funcionales de la densidad (método B3LYP) (véase A. D. Becke, Phys. Rev., A 38, 3098 (1988) y C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988)) y el conjunto de base 6-31G* (véase P. C. Hariharan y J.A. Pople, Chem. Phys. Lett., 66, 217 (1972)), contenidos en el paquete de programas de orbitales moleculares SPARTAN y el sistema operativa XP y la estación de trabajo IBM (SPARTAN es un producto de la empresa Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Avenue, suite 370, Irvine, California 92715, Estados Unidos; Spartan '04 Mechanics Program: (P6/X86); Spartan '04 Properties Program (P6/X86)).

Por ejemplo, un cálculo HOMO para la N-vinilpirrolidona (60 electrones) proporcionó los siguientes resultados: a) el HOMO es el orbital molecular (OM) número 30; b) los correspondientes valores propios o autovalores de -0,21963 ua y -5,97645 eV son la energía del HOMO en unidades atómicas (ua) y electronvoltios (eV), respectivamente (nota: 1 ua = 27,21 eV y, en consecuencia, -0,21963 ua = -5,97645 eV).

Las energías HOMO para los coagentes descritos en este documento son de -8 eV a -4 eV, o de -7 eV a -5 eV. En la tabla 4 que va a continuación se describen ejemplos no limitadores de coagentes potenciales y se dan sus respectivos valores HOMO.

Tabla 4

Calculo de las energías HOMO para coagentes de cinamoilo

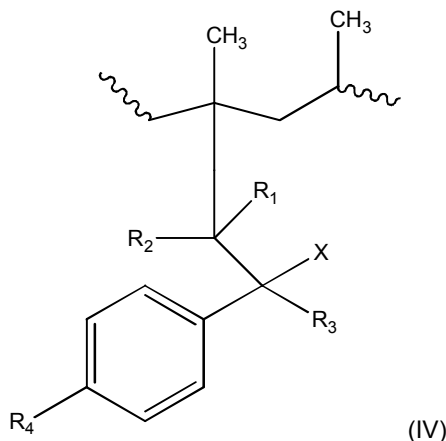
Coagente potencial	Calculo HOMO
2-ciano-3-fenil-2-butenato de etilo	-6,86 eV
trans- α -cianocinamato de etilo	-6,77 eV
Cinamonitrilo	-6,60 eV
2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo	-6,48 eV
trans-cinamato de etilo	-6,37 eV
trans- α -ciano-3-indolacrilato de etilo	-5,91 eV
trans-4-metoxicinamato de 2-etilhexilo	-5,82 eV
trans-4-etoxicinamato de etilo	-5,78 eV

En una realización, se puede añadir un inhibidor de la reacción radicalica para terminar la formación de macro-radicales del polímero. Ejemplos no limitadores de inhibidores de la reacción radicalica son 3,5-di-ter-butil-4-hidroxitolueno (BHT), Irganox 1010 y/o Irganox 1076.

En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico. El método incluye injertar el anhídrido maleico para formar un polímero de base de olefina funcionalizado que tiene de 0,01 % en peso a 2,0 % en peso de anhídrido maleico, o de 0,05 % en peso a 1,5 % en peso, o de 0,25 % en peso a 1,5 % en peso de anhídrido maleico, tomando como base el peso total de la composición. El polímero de base de propileno injertado con anhídrido maleico puede contener o no pequeñas cantidades de producto de hidrolisis y/u otros derivados. El porcentaje en peso de anhídrido maleico se determina mediante análisis por valoración, análisis FTIR o mediante cualquier otro método adecuado.

5 En una realización, se proporciona un polímero de base de olefina funcionalizado. El polímero de base de olefina puede ser un polímero de base de etileno o un polímero de base de propileno. En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado incluye una cadena de polímero de base de propileno y un coagente injertado unido a la cadena de polímero. El coagente puede ser cualquier derivado de cinamoilo y/o cualquier compuesto de tipo ciano-acrilato descrito previamente. El coagente injertado se enlaza o se une de otra manera a la cadena polimérica.

En una realización, el coagente injertado es un derivado de cinamoilo injertado. El derivado de cinamoilo injertado tiene la estructura (IV) que va a continuación:



en la cual R_1 es un grupo escogido entre los grupos carboxilo, éster y ciano;

10 R_2 se escoge entre hidrógeno y un grupo ciano;

R_3 se escoge entre hidrógeno y un grupo alquilo;

R_4 se escoge entre hidrógeno y un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y

X es un agente funcional.

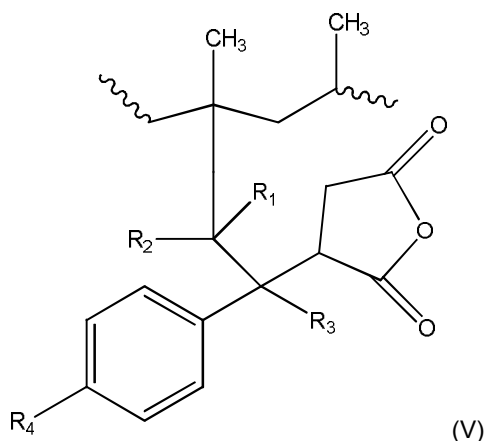
15 El agente funcional puede ser cualquier agente funcional descrito en este documento. En una realización, el agente funcional se escoge entre un ácido carboxílico, un éster, un anhídrido, una amina primaria, una amina secundaria, un grupo carboxilo, un grupo formilo, un grupo hidroxilo y sus combinaciones. En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado incluye de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso de agente funcional, tomando como base el peso total del polímero.

20 En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado con el derivado de cinamoilo injertado tiene un MFR (índice de fluidez, por sus siglas en inglés) de 30 g/10 min a 100 g/10 min (o cualquier valor o subintervalo entre dichos valores), o de 40 g/10 min a 90 g/10 min, o de 42 g/10 min a 80 g/10 min, medido de acuerdo con el protocolo de ensayos ASTM D-1238.

En una realización, el derivado de cinamoilo injertado contiene trans-4-etoxicinamato de etilo y/o trans-cinamato de etilo.

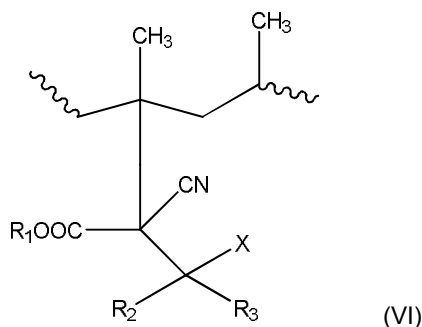
25 En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado contiene de 0,5 % en peso a 5,0 % en peso, o de 1 % en peso a 4 % en peso del derivado de cinamoilo injertado, tomando como base el peso del polímero de base de olefina funcionalizado.

En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico. El polímero de base de olefina funcionalizado tiene la siguiente estructura (V):



En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado de estructura (V) incluye de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso de anhídrido maleico, tomando como base el peso de polímero de base de olefina funcionalizado.

5 En una realización, el coagente injertado es un compuesto de tipo ciano-acrilato injertado. El compuesto de tipo ciano-acrilato injertado tiene la estructura siguiente (VI):



en la cual R₁ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R₂ se escoge entre hidrógeno, un grupo indolilo y un grupo fenilo;

R₃ se escoge entre hidrógeno y un grupo fenilo y

10 X es un agente funcional. El grupo fenilo de R₂ y/o de R₃ puede ser sustituido o no sustituido. En una realización, el grupo fenilo de R₂ y/o de R₃ está sustituido con un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono.

El agente funcional puede ser cualquier agente funcional descrito en este documento. En una realización, el agente funcional se escoge entre un ácido carboxílico, un éster, un anhídrido, una amina primaria, una amina secundaria, un grupo carboxilo, un grupo formilo, un grupo hidroxilo y sus combinaciones. En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado incluye de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso de agente funcional, tomando como base el peso total del polímero.

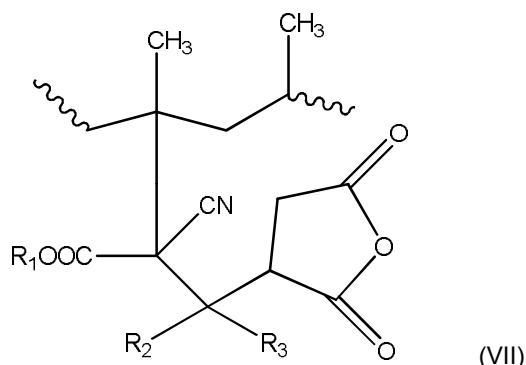
En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado con el compuesto de tipo ciano-acrilato injertado tiene un MFR de 30 g/10 min a 100 g/10 min, o de 60 g/10 min a 90 g/10 min, o de 65 g/10 min a 85 g/10 min.

En una realización, el compuesto de tipo ciano-acrilato injertado incluye 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo.

20 En una realización, el compuesto de tipo ciano-acrilato injertado incluye trans-α-ciano-3-indolacrilato de etilo.

En una realización, el polímero de base de olefina funcionalizado contiene de 0,5 % en peso a 5,0 % en peso o de 1 % en peso a 4 % en peso del compuesto de tipo ciano-acrilato injertado, tomando como base el peso del polímero de base de olefina funcionalizado.

25 En una realización, el agente funcional es anhídrido maleico. El polímero de base de olefina funcionalizado tiene la estructura (VII) siguiente:



El polímero de base de olefina funcionalizado incluye de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso de anhídrido maleico tomando como base el peso del polímero de base de olefina funcionalizado.

Otras realizaciones de la presente descripción proporcionan polímeros de base de propileno injertados con otros compuestos que contienen grupos carbonilo. En una realización, estos polímeros de base de propileno injertados pueden tener las mismas o similares distribuciones de pesos moleculares o densidades que los polímeros de base de olefina funcionalizados descritos previamente. En otra realización, estos polímeros de base de propileno injertados se preparan utilizando las mismas o similares cantidades de agente funcional y de peróxido que las usadas para los polímeros de base de olefina funcionalizados que se describen previamente en el texto. En otra realización, estos polímeros de base de propileno injertados contienen los mismos o similares niveles de compuesto injertado que los polímeros de base de olefina funcionalizados que se describen previamente en el texto.

La descripción se refiere también a métodos para usar los presentes polímeros funcionalizados en aplicaciones que requieren combinaciones únicas de elementos de procesamiento y propiedades físicas únicas en el producto final. La descripción se refiere también a objetos, que están compuestos de o comprenden al menos un componente formado a partir del presente polímero de base de olefina, tal y como se describe previamente en el texto. Entre estos artículos se incluyen los siguientes, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: piezas moldeadas, películas (monocapa y/o multicapa, moldeadas, estiradas, sopladas), láminas (extruidas o termoformadas), dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) y objetos con textura esponjosa o alveolar (espumas). Estos artículos se pueden preparar por moldeo (moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo en hueco, moldeo por inserción, moldeo por soplado y/o roto-moldeo), termoformado, extrusión u otros procedimientos. Los presentes polímeros de base de olefina funcionalizados son útiles en adhesivos, capas de unión, laminados, mezclas poliméricas y otros usos finales. Los productos resultantes se pueden emplear en la fabricación de componentes para automóviles, tales como perfiles, piezas de amortiguadores y embellecedores, o neumáticos, o se pueden usar en la fabricación de materiales para el empaquetado y envasado, para aislamiento de cables eléctricos (como revestimientos de cables y alambres), para revestimientos, geomembranas y otras aplicaciones. Entre los artículos adicionales se incluyen formulaciones de mezclas o combinaciones, compatibilizadores, adhesivos, películas, recubrimientos en polvo, laminados, dispersiones, pinturas, revestimientos, agentes de refuerzo para papel, materiales compuestos, fibras, tejidos, rellenos o cargas y otros artículos termoplásticos convencionales para su uso en fabricación.

Entre los objetos adicionales se incluyen películas y fibras elásticas (fibras estables, haces de filamentos, multicomponentes, con núcleo y cubierta, retorcidas, unidas mediante giro, sopladas en fundido, monofilamentos); tejidos; objetos de tacto suave, como por ejemplo mangos de cepillos de dientes y mangos de electrodomésticos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos termofusibles y adhesivos sensibles a la presión); componentes para calzado (incluyendo suelas para zapatos y materiales de forros para zapatos); perfiles y piezas para el interior de automóviles; productos con textura de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico u otros polímeros olefinicos; tejidos recubiertos; tuberías; burletes para ventanas; refuerzos para tapones; materiales para suelos y modificadores de índice de viscosidad para lubricantes, también conocidos como modificadores de punto de vertido.

Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros de base de olefina funcionalizados pueden incluir mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, con aditivos, agentes de refuerzo, aditivos para resistencia a la inflamación, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, reticuladores, agentes de soplado y/o plastificantes.

En una realización, los presentes polímeros de base de olefina funcionalizados incluyen uno o más aditivos y/o coadyuvantes. Entre los aditivos adecuados, no limitadores, se incluyen rellenos o cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, almidón, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo nailon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, copos o partículas, silicatos, fosfatos o carbonatos en capas expandibles, como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, fibras o hilos de carbono, nanopartículas incluyendo nanotubos, wolastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, como carburo de silicio, agentes de acoplamiento a base de silano, nitrato de silicio u óxido de titanio, dióxido de titanio, zeolitas,

metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, malla o alambre de acero y cuerda de nailon o poliéster; partículas de tamaño nanométrico, arcillas, negro de carbono, y otros materiales; materiales adhesivos; ceras, sales de ácidos grasos, glicoles; extensores de aceite, incluyendo aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros sintéticos o naturales, incluyendo otros polímeros según esta descripción. Otros aditivos no limitadores incluyen anti-oxidantes, anti-ozonantes, estabilizadores frente a la radiación UV (tal como aminas impedidas estabilizantes frente a la luz (HALS, por sus siglas en inglés)), agentes de reticulado, activadores de curado y retardantes de vulcanización.

Entre los polímeros adecuados para mezclar con los presentes polímeros de base de olefina funcionalizados se incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Entre los ejemplos de polímeros que se pueden mezclar se incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificador de impacto como polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros al azar de etileno y propileno), diversos tipos de polietileno (PE), incluyendo polietileno de baja densidad libre de radicales, de alta presión, (LDPE), polietileno lineal de baja densidad Ziegler Natta (LLDPE), polietileno metalocénico, incluyendo PE de reactor múltiple (mezclas "en el reactor" de PE Ziegler Natta y PE metalocénico, tales como los productos descritos en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341), copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado frente a los impactos, polímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), copolímeros de bloque de estireno y butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. También pueden ser útiles como componentes en las mezclas que comprenden los interpolímeros funcionalizados polímeros homogéneos, tales como elastómeros y plastómeros de olefinas, copolímeros de base de etileno y propileno (por ejemplo polímeros que están disponibles con la marca comercial VERSIFY™, vendidos por The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™, comercializados por ExxonMobil.

Otros polímeros para mezcla son, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: vulcanizados termoplásticos, mezclas de polímeros estirénicos, poliamidas, poliésteres, policarbonato, otros termoplásticos de ingeniería, poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo) y productos naturales, como celulosa y fibras de lana. Entre las poliamidas adecuadas se incluyen las siguientes, si bien las posibilidades no se limitan a éstas: poliamidas alifáticas, como policaprolactama (nailon 6), poli(hexametilenadipamida) (nailon 6,6), poli(hexametilensebacamida); y poliamidas aromáticas (o poliaramidas). Entre los poliésteres adecuados se incluyen los siguientes, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT). Sistemas termoendurecidos como sistemas epoxi y poliésteres insaturados pueden contener los polímeros multibloque funcionalizados mezclados con ellos antes del curado o durante el curado del sistema termoendurecible.

En una realización, la presente descripción proporciona composiciones termoplásticas, que comprenden un polímero de matriz termoplástica, especialmente una poliamida, un poliéster o un polímero de base de olefina, tal como un polipropileno, y una fase dispersa, que contiene una morfología núcleo-corteza o núcleo-múltiple corteza. La corteza comprende un interpolímero multi-bloque funcionalizado según la descripción y el núcleo comprende el interpolímero multi-bloque sin funcionalizar y/u otros tipos de polímeros de base de olefina.

El polímero de base de propileno funcionalizado puede también formar partículas de tipo núcleo interior-corteza que tienen bloques duros cristalinos o semicristalinos en forma de un "núcleo", rodeado por bloques elastoméricos o blandos que forman una corteza alrededor de los dominios ocluidos de polímero duro. Estas partículas se pueden formar y dispersar dentro del polímero matriz por las fuerzas realizadas durante la mezcla o composición en estado fundido.

Estas morfologías deseadas núcleo-corteza o núcleo-corteza múltiple pueden formarse como resultado de interacciones químicas entre la parte funcionalizada del polímero de base de propileno y la resina matriz, o ser favorecidas por ellas. Estas interacciones químicas pueden producir enlaces covalentes o asociaciones no covalentes. Por ejemplo, los injertos de anhídrido maleico pueden formar uniones amida con aminas terminales de una poliamida o formar uniones éster con grupos hidroxilo terminales de un poliéster. Las interacciones químicas pueden surgir también a partir de asociaciones aumentadas entre los grupos funcionales del polímero de base de propileno funcionalizado y grupos químicos en el polímero matriz. Tales asociaciones incluyen, si bien no se limitan a ellas, interacciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofílicas e interacciones hidrofóbicas.

Se pueden preparar mezclas, como se describe en este documento, mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura alrededor de la temperatura del punto de fusión de uno o de ambos componentes, o superior a ella. Para algunos polímeros de base de propileno funcionalizados, esta temperatura puede estar por encima de 90 °C, o por encima de 100 °C, o por encima de 110 °C. Se puede emplear el típico equipo de mezcla o amasado de polímeros, capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y capaz de plastificar en estado fundido la mezcla. Ello incluye molinos, amasadoras, extrusores (tanto de husillo único como de husillo doble), mezcladores Banbury y calandrias. La secuencia y el método de mezcla pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de mezcladores por lotes Banbury y mezcladores en continuo, tal como un mezclador Banbury, seguido de un mezclador de molino y seguido de un extrusor.

Cuando la composición de polímero de base de olefina funcionalizado está al menos parcialmente reticulada, se puede medir el grado de reticulado disolviendo la composición en un disolvente durante un tiempo especificado y calculando el porcentaje de gel o componente no extraíble. El porcentaje de gel aumenta normalmente a medida que aumentan los niveles de reticulado. Para artículos curados según la descripción, el contenido de gel en porcentaje está, de manera conveniente, en el intervalo de 5 a 100 por ciento.

Los polímeros de base de propileno funcionalizados de la presente descripción, así como sus mezclas, pueden poseer propiedades físicas mejoradas y un coste más bajo cuando se comparan con las composiciones de la técnica anterior, debido al mantenimiento del peso molecular mediante el uso de los coagentes funcionales más baratos de cinamato y acrilato. De este modo, la composición o mezcla puede tener también una apariencia superficial mejorada, en especial cuando se le da forma en un artículo moldeado o extruido. Al mismo tiempo, las presentes composiciones o sus mezclas pueden también tener propiedades mejoradas de resistencia en estado fundido, permitiendo en consecuencia que los presentes copolímeros multi-bloque funcionalizados y sus mezclas, especialmente las mezclas TPO, se puedan emplear de forma útil en aplicaciones en espuma y de termoformado, en las cuales la resistencia en estado fundido es actualmente inadecuada.

Las composiciones termoplásticas y las composiciones termoendurecibles, cada una de ellas conteniendo uno o varios polímeros de base propileno funcionalizados, según la descripción, pueden también contener cualquiera de las cargas o rellenos orgánicos o inorgánicos y/o otros aditivos previamente descritos.

Definiciones

Todas las referencias en este documento a la tabla periódica de los elementos lo son a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc, 2003. Asimismo, cualquier referencia a un Grupo o a varios Grupos lo será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, utilizando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A menos que se establezca lo contrario, que esté implícito en el contexto, o que sea lo habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están dados en peso.

La expresión “que comprende”, y sus derivados, no pretende excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, esté descrito o no en el presente documento. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones aquí reivindicadas mediante el uso de la expresión “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, coadyuvante o compuesto adicional ya sea polimérico o de otra clase, a menos que se establezca lo contrario. En contraste, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de la lista que vaya a continuación cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para el funcionamiento.

La expresión “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no listado o descrito de manera específica. El término “o”, a menos que se establezca otra cosa, se refiere a los miembros listados, de manera individual, así como a ellos en cualquier combinación.

Las expresiones “polímero de base de olefina funcionalizado”, “polímero de base de propileno funcionalizado” o interpolímero α -olefina/propileno funcionalizado” e “interpolímero propileno/etileno funcionalizado”, y los términos similares, tal y como se usan en este documento, se refieren al producto de reacción de un polímero base con uno o más componentes, tales como un agente funcional y/o un coagente.

Los términos o expresiones “mezcla” o “mezcla de polímeros”, tal y como se usan en este documento, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no (no separada en fases a nivel molecular). Tal mezcla puede estar o no separada en fases. Tal mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominios, tal y como se determinan mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, así como otros métodos conocidos en la técnica.

El término “composición”, tal y como se usa en este documento, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término polímero se refiere a un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo o de diferente tipo. El término “polímero” incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros y otros. El término “interpolímero” se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a ellos, copolímeros (término empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (término que se refiere normalmente a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y similares.

El término “interpolímero”, tal como se usa en este documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. De este modo, el término genérico interpolímero incluye los copolímeros, término habitualmente empleado para referirse a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes y los polímeros preparados a partir de más de dos diferentes tipos de monómeros.

La expresión "polímero de base de olefina" o "polímero de base olefínica" se refiere a un polímero que contiene, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria en peso de una olefina, por ejemplo, etileno o propileno, tomando como base el peso total del polímero. Entre los ejemplos no limitadores de polímeros de base de olefina se incluyen los polímeros de base de etileno y los polímeros de base de propileno.

- 5 La expresión "polímero de base de etileno", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria en porcentaje en peso de monómero de etileno polimerizado (sobre la base de peso total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

- 10 La expresión "interpolímero de etileno / α -olefina", tal y como se usa en este documento, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria en porcentaje en peso de monómero de etileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina polimerizada.

- 15 La expresión "polímero de base de propileno", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria en porcentaje en peso de monómero de propileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

La expresión "interpolímero de propileno / α -olefina", tal y como se usa en este documento, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria en porcentaje en peso de monómero de propileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina polimerizada.

- 20 La expresión "interpolímero de propileno / etileno", tal y como se usa en este documento, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria, en porcentaje en peso, de monómero de propileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables), monómero de etileno polimerizado (segundo monómero predominante) y, opcionalmente, al menos una α -olefina polimerizada.

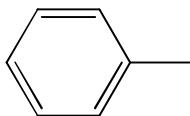
- 25 El término "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto del carbono o del hidrógeno. Entre los heteroátomos preferidos se incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

- 30 Los términos "hidrocarbilo" e "hidrocarbano" se refieren a sustituyentes que contienen solo átomos de hidrógeno y carbono, incluyendo especies ramificadas y no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Entre los ejemplos se incluyen los grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcadieno, cicloalqueno, cicloalcadieno, arilo y alquino. Las expresiones "hidrocarbilo sustituido" e "hidrocarbano sustituido" se refieren a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbonados. Las expresiones o términos "hidrocarbilo que contiene un heteroátomo", "heterohidrocarbilo" y similares se refieren a grupos en los cuales está presente al menos un átomo distinto del hidrógeno o del carbono junto con uno más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno.

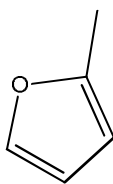
- 35 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "aromático" se refiere a un sistema en anillo poliatómico, cíclico, conjugado que contiene $(4\delta+2)$ electrones π , donde δ es un número entero igual a o mayor de 1. El término "fusionado", tal y como se usa en la presente memoria con respecto a un sistema de anillos que contiene dos o más anillos cíclicos poliatómicos, quiere decir que, con respecto a al menos dos de sus anillos, al menos un par de átomos adyacentes están incluidos en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente, que puede ser un anillo aromático individual, único, o múltiples anillos aromáticos, fusionados y juntos, unido de manera covalente, o unido a un grupo común tal como un grupo metileno o etileno. Entre los ejemplos de anillos aromáticos se incluyen los grupos fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

- 45 La expresión "arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el cual uno o más átomos de hidrógeno, unidos a cualquier átomo de carbono, están sustituidos por uno o más grupos funcionales, tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalógeno (por ejemplo CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro y tanto hidrocarburos cíclicos saturados como insaturados, que están fusionados al anillo o a los anillos aromáticos, unidos de manera covalente, o unidos a un grupo común, tal como un grupo metileno o etileno. El grupo común de enlace puede ser también un grupo carbonilo, como en la benzofenona, o un oxígeno, como en el difeniléter, o un nitrógeno, como en la difenilamina.

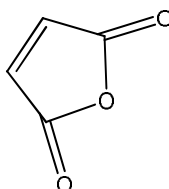
- 50 El término fenilo se refiere a la siguiente estructura:



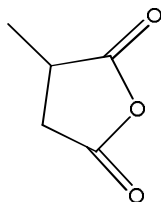
El término furilo se refiere a la siguiente estructura



El término anhídrido maleico se refiere a la siguiente estructura



- 5 La expresión "anhídrido maleico injertado" se refiere a una estructura enlazada a una columna vertebral de polímero y/o a un coagente injertado y que contiene al menos un grupo químico como se muestra a continuación y puede incluir derivados hidrolizados y otras estructuras relacionadas



Métodos de ensayo

- 10 La densidad se determina de acuerdo con el procedimiento de la American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales, ASTM) ASTM D792-00, método B.

El índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) de polímeros de base de propileno, en g/10 min, se mide utilizando el procedimiento ASTM D-1238-04, condición 230 °C / 2,16 kg. El índice de fluidez (I2) para polímeros de base de etileno, en g/10 min, se mide utilizando el procedimiento ASTM D-1238-04, condición 190 °C / 2,16 kg.

- 15 El porcentaje en peso de anhídrido maleico injertado (valoración) se determina mediante valoración de los productos que se han disuelto en xileno que hierve y se han reprecipitado en acetona, con el fin de eliminar el anhídrido maleico no injertado. El procedimiento básico de valoración se describe en el documento de la patente de Estados Unidos 6.884.850.

- 20 El porcentaje en peso de anhídrido maleico injertado (FTIR, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) se determina mediante FTIR sobre los productos que se han disuelto en xileno caliente, precipitados con acetona y secados durante toda la noche en un horno de vacío a 150 °C. Los espectros de infrarrojo se miden utilizando películas moldeadas por compresión a 170 °C durante 30 segundos. Después del moldeo, las películas se almacenaron en un desecador hasta que se tomaron los espectros. Se normalizaron los espectros para tener en cuenta el espesor de las películas ajustando la absorbancia del polipropileno a 1166 cm⁻¹ a 1,0. Se usó la absorbancia del anhídrido a 1790 cm⁻¹ para determinar la cantidad de injerto de anhídrido maleico después de haber establecido una curva de calibración usando estándares preparados mezclando una cantidad conocida de anhídrido octadecil-succínico en polipropileno de MFR 35.

A título de ejemplo no limitador, se darán a continuación ejemplos de la presente especificación.

Ejemplos

- 30 Todos los materiales se usaron tal como se recibieron de los proveedores. Los materiales fueron: copolímero de propileno y etileno VERSIFY® DP2000, de densidad 0,886 – 0,890 g/cc, MFR 1,6-2,4 g/10 min (2,16 kg, 230 °C, ASTM D-1238-04); homopolímero de polipropileno de MFR = 4,0, densidad 0,9 g/cc (Aldrich); 2,5-Bis(ter-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 90 % (LUPEROX™ 101, de Aldrich); aglomerados de anhídrido maleico (Aldrich); 3-(2-furanil)propenoato de butilo, trans-cinamato de etilo (Aldrich); trans-4-metoxycinamato de 2-etilhexilo (Aldrich); 1-trans-cinamoilimidazol (Alfa Aesar); trans-α-cianocinamato de etilo (Aldrich); trans-α-ciano-3-indolacrilato de etilo (Aldrich); 2-ciano-3-fenil-2-butenato de etilo (Aldrich); 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo (Aldrich); (etoximetilen)cianoacetato de etilo (Aldrich); alil-fenil-éter (Aldrich).

Los aglomerados o briquetas de anhídrido maleico se muelen para producir un polvo fino, antes de usarlo. Se preparan para cargar en el Haake bolsas de dosis de polietileno del anhídrido maleico molido y coagentes sólidos. El peso de la bolsa de polietileno vacía es aproximadamente 0,25 g. Mediante una jeringa se añaden los coagentes líquidos y el LUPEROX™ 101 de Aldrich.

- 5 Para el procedimiento de funcionalización básico se precientan a 170 °C las tres zonas del ThermoHaake Rheomix (Haake) equipado con rotores de rodillos y compuerta manual y se pone a cero el momento de giro a 50 rpm. Se añaden al mezclador polipropileno o VERSIFY™ DP2000 con agitación de 10 rpm. Se aumenta paso a paso la velocidad del agitador durante 2,0 minutos hasta 50 rpm. El material se fluidifica durante 1,0 minutos antes de añadir el anhídrido maleico. La mezcla se hace fluida durante 2,0 minutos antes de añadir el coagente previsto. Después de mezclar durante 1,0 minutos, se inyecta luego el LUPEROX™ 101 con una jeringa. El material se mezcla durante 12,5 minutos más y luego se retira del mezclador.

Para muestras de control, en las que no se añade a la resina anhídrido maleico, los tiempos de mezcla fueron seguidos con el coagente y el peróxido añadido a la vez en la secuencia de reacción.

- 15 Una parte del material retirada del Haake se moldea por compresión en forma de lámina delgada a 190 °C durante 2 minutos y se corta en tiras para cargarla en el aparato de medida del índice de fluidez.

- 20 Las muestras para valoración (análisis volumétrico) y FTIR del anhídrido maleico se reprecipitan para eliminar el anhídrido maleico sin injertar. Aproximadamente 3 g de producto se disuelven en 70 ml de xileno en ebullición. El polímero se precipita añadiendo la disolución de xileno caliente a 250 ml de acetona. El producto fibroso obtenido se recoge mediante filtración, se lava con 50 ml de acetona nueva y se seca durante toda la noche en un horno a vacío a 50 °C. Los resultados de la funcionalización se determinan por valoración de estas muestras. Las muestras de polímero para el análisis FTIR se secan adicionalmente en un horno a vacío a 150 °C durante toda la noche para eliminar cualquier resto de anhídrido maleico y para deshidratar cualquier material injertado que pueda haberse hidrolizado a la forma de diácido.

- 25 Las tablas que van a continuación describen las cantidades y los tipos de reactivos utilizados en los experimentos de funcionalización. Las cantidades indicadas de % en moles de coagente, mmol R•/100g y % en peso de MAH (MAH es aquí anhídrido maleico) se refieren a una carga de 45 g de polímero.

Tabla 5

3-(2-furanyl)propenoato de butilo como coagente para la funcionalización de VERSIFY™ DP2000 con anhídrido maleico

Coagente	g de coagente (% moles, mmol)	g de LUPEROX 101 (mmol R•/100 g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mol)	% en peso de MAH injertado	MFR, g/10 min
Ninguno	NA	0,1216 (3,3, 1,5)	3,1 (14,4)	0,59 ³ (0,52) ¹	95,8
3-(2-furanyl)propenoato de butilo ²	0,4780 (0,23, 2,5)	0,2567 (7,1, 3,2)	Ninguno	NA	23,7
3-(2-furanyl)propenoato de butilo	0,4734 (0,23, 2,4)	0,2452 (6,7, 3,0)	Ninguno	NA	5,8
3-(2-furanyl)propenoato de butilo	0,6160 (0,30, 3,2)	0,2446 (6,7, 3,0)	Ninguno	NA	8,2
3-(2-furanyl)propenoato de butilo	0,7543 (0,36, 3,9)	0,2601 (7,2, 3,2)	Ninguno	NA	6,0
3-(2-furanyl)propenoato de butilo ²	0,4819 (0,23, 2,5)	0,2442 (6,7, 3,0)	6,0 (29,4)	0,49 ³ (0,45) ¹	7,2

Coagente	g de coagente (% moles, mmol)	g de LUPEROX 101 (mmol R•/100 g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mol)	% en peso de MAH injertado	MFR, g/10 min
3-(2-furanil)propenoato de butilo	0,4838 (0,23, 2,5)	0,2332 (6,4, 2,9)	6,1 (29,9)	0,61 ³ (0,58) ¹	9,9
3-(2-furanil)propenoato de butilo	0,5905 (0,28, 3,0)	0,2593 (7,1, 3,2)	6,1 (29,7)	0,57 ³	8,3
3-(2-furanil)propenoato de butilo	0,7527 (0,36, 3,9)	0,2511 (7,0, 3,1)	6,0 (29,5)	0,54 ³	6,6

¹% en peso de anhídrido maleico medido mediante el método de valoración

²Reacción desarrollada con homopolímero de polipropileno (MFR = 4,0, densidad = 0,9 g/cc)

³% en peso de anhídrido maleico medido mediante el método FTIR

5

Tabla 6

Derivados trisustituidos de cinamoilo como coagentes para la funcionalización de VERSIFY™ DP2000 con anhídrido maleico

Coagente	g de coagente (% moles, mmol)	g de LUPEROX 101 (mmol R•/100 g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mol)	% en peso de MAH injertado ³	MFR, g/10 min
trans- α -cianocinamato de etilo	0,6430 (0,30, 3,2)	0,2451 (6,8, 3,0)	ninguno	NA	55,9
trans- α -cianocinamato de etilo	0,6050 (0,23, 3,0)	0,2521 (6,9, 3,1)	6,0 (29,3)	0,75	78,5
trans- α -cianocinamato de etilo	0,7590 (0,35, 3,8)	0,2413 (6,6, 3,0)	6,1 (29,5)	0,69	68,1
trans- α -ciano-3-indolacrilato de etilo	0,7190 (0,28, 3,0)	0,2486 (6,8, 3,1)	ninguno	NA	22,2
trans- α -ciano-3-indolacrilato de etilo	0,7320 (0,29, 3,1)	0,2589 (7,1, 3,2)	6,1 (29,6)	0,68	85,2
trans- α -ciano-3-indolacrilato de etilo	0,9100 (0,35, 3,8)	0,2447 (6,7, 3,0)	6,0 (29,5)	0,75	67,1

³% en peso de anhídrido maleico medido mediante el método FTIR

Tabla 7

Derivados tetrasustituídos de cinamoilo como coagentes para la funcionalización de VERSIFY™ DP2000 con anhídrido maleico

Coagente	g de coagente (% moles, mmol)	g de LUPEROX 101 (mmol R•/100 g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mol)	% en peso de MAH injertado ³	MFR, g/10 min
2-ciano-3-fenil-2-butenato de etilo	0,6537 (0,28, 3,0)	0,2592 (7,1, 3,2)	ninguno	NA	58,6
2-ciano-3-fenil-2-butenato de etilo	0,6338 (0,28, 2,9)	0,2593 (7,1, 3,2)	6,0 (29,6)	0,70	80,4
2-ciano-3-fenil-2-butenato de etilo	0,8047 (0,35, 3,7)	0,2576 (7,1, 3,2)	6,0 (29,5)	0,64	87,9
2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo	0,8400 (0,28, 3,0)	0,2564 (7,0, 3,1)	ninguno	NA	225
2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo	0,8360 (0,28, 3,0)	0,2560 (7,1, 3,2)	6,0 (29,3)	0,68	82,6
2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo	1,0630 (0,36, 3,8)	0,2281 (6,2, 2,8)	6,0 (29,4)	0,84	85,9

³% en peso de anhídrido maleico medido mediante el método FTIR

5

Tabla 8

Derivados disustituídos de cinamoilo como coagentes para la funcionalización de VERSIFY™ DP2000 con anhídrido maleico

Coagente	g de coagente (% moles, mmol)	g de LUPEROX 101 (mmol R•/100 g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mol)	% en peso de MAH injertado ³	MFR, g/10 min
trans-cinamato de etilo	0,5472 (0,29, 3,1)	0,2555 (7,0, 3,2)	ninguno	NA	44,7
trans-cinamato de etilo	0,5320 (0,28, 3,0)	0,2222 (6,1, 2,8)	6,0 (29,4)	0,77	50,8
trans-cinamato de etilo	0,6880 (0,37, 3,9)	0,2485 (6,8, 3,1)	6,1 (29,5)	0,74	48,3
cinamonitrilo	0,3858 (0,28, 3,0)	0,2736 (7,5, 3,4)	ninguno	NA	59,3
cinamonitrilo	0,3914 (0,28, 3,0)	0,2446 (6,7, 3,0)	6,0 (29,2)	0,74	59,7
cinamonitrilo	0,5149 (0,37, 4,0)	0,2376 (6,5, 2,9)	6,0 (29,2)	0,70	54,7

Coagente	g de coagente (% moles, mmol)	g de LUPEROX 101 (mmol R•/100 g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mol)	% en peso de MAH injertado ³	MFR, g/10 min
trans-4- etoxicinamato de etilo	0,6630 (0,28, 3,0)	0,2558 (7,0, 3,2)	ninguno	NA	59,4
trans-4- etoxicinamato de etilo	0,6680 (0,28, 3,0)	0,2463 (6,8, 3,1)	6,1 (29,5)	0,74	44,4
trans-4- etoxicinamato de etilo	0,8550 (0,36, 3,9)	0,2425 (6,7, 3,0)	6,1 (29,8)	0,92	43,7
trans-4- metoxicinamato de 2-etilhexilo	0,9485 (0,31, 3,2)	0,2515 (6,9, 3,1)	ninguno	NA	41,4
trans-4- metoxicinamato de 2-etilhexilo	0,8666 (0,28, 2,9)	0,2499 (6,8, 3,1)	6,1 (29,7)	0,73	64,1
trans-4- metoxicinamato de 2-etilhexilo	1,0934 (0,35, 3,7)	0,2453 (6,8, 3,0)	6,0 (29,4)	0,79	67,5
1-trans- cinamoilimidazol	0,6130 (0,29, 3,1)	0,2543 (7,0, 3,2)	ninguno	NA	Descomposición del producto
1-trans- cinamoilimidazol	0,5930 (0,28, 3,0)	0,2400 (6,6, 3,0)	6,1 (29,8)	Descomposición del producto	Descomposición del producto
1-trans- cinamoilimidazol	0,7450 (0,35, 3,8)	0,2444 (6,7, 3,0)	6,0 (29,4)	Descomposición del producto	Descomposición del producto

³% en peso de anhídrido maleico medido mediante el método FTIR

Los ejemplos mostrados en las tablas 5 a 8 ilustran el uso de coagentes, a saber, derivados de cinamoilo y compuestos de tipo ciano-acrilato, durante la maleación de polipropileno con radicales libres. Ambas clases de coagentes permitieron la incorporación de aproximadamente un 0,7 % en peso de anhídrido maleico en el polímero de base mientras limitaban a la vez la degradación de polipropileno durante el proceso de maleación por radicales libres. La eficacia de los reactivos de cinamoilo decreció a medida que aumentaban el impedimento estérico alrededor del doble enlace y el tamaño del sustituyente éster. Un grupo dador de electrones en la posición para del anillo fenilo aumenta la eficacia del coagente para inhibir la degradación del polímero por radicales libres. Se obtuvo polipropileno funcionalizado que contiene un 0,92 % de anhídrido maleico incorporado y que tiene un índice de fluidez de 44 g/10 min cuando se usó como coagente 4-etoxicinamato de etilo.

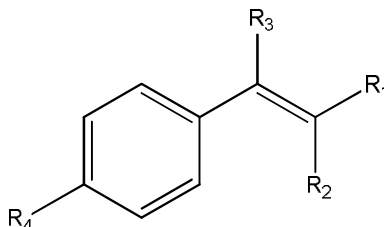
De manera específica, se pretende que la presente descripción no se limite a las realizaciones y a las ilustraciones que estén contenidas en ella, sino que incluya formas modificadas de aquellas realizaciones incluyendo partes de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

un polímero de base olefínica;

un coagente que comprende un derivado de cinamoilo derivado de la siguiente estructura



en la cual R_1 se escoge en el grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo ciano o un grupo imidazolilo;

R_2 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo ciano;

R_3 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo y

R_4 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno y en un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;

y

al menos un agente funcional y

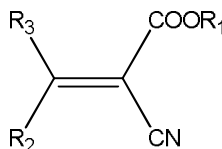
un iniciador de radicales libres.

2. La composición de la reivindicación 1, que comprende un coagente que comprende un derivado de cinamoilo escogido en el grupo que consiste en trans-4-etoxicinamato de etilo y trans-cinamato de etilo.

3. Una composición que comprende:

un polímero de base de olefina;

un coagente que comprende un compuesto de tipo ciano-acrilato que tiene la fórmula



en la cual R_1 es un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R_2 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo indolilo y un grupo fenilo y

R_3 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo fenilo y

al menos un agente funcional y

un iniciador de radicales libres.

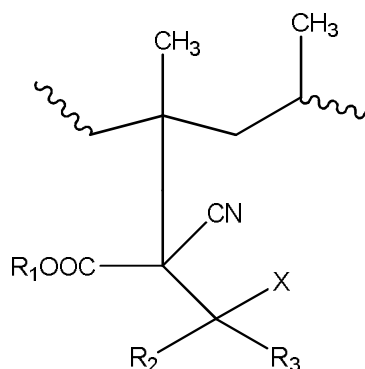
4. La composición de cualquiera de la reivindicaciones 3, que comprende un coagente que comprende un compuesto de tipo ciano-acrilato escogido en el grupo que consiste en 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo y trans- α -ciano-3-indolacrilato de etilo.

5. Un polímero de base de olefina funcionalizado que comprende:

una cadena polimérica de base de propileno y

un coagente injertado que comprende un derivado de cinamoilo unido a la cadena polimérica y que tiene la estructura

26



en la cual R_1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

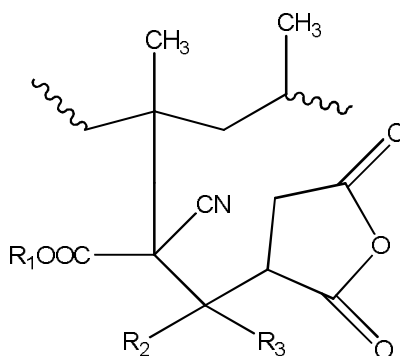
R_2 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo indolilo y un grupo fenilo;

R_3 se escoge en el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo fenilo y X es un agente funcional.

5 11. El polímero de base de olefina funcionalizado de la reivindicación 10, en el cual el agente funcional se escoge en el grupo que consiste en un ácido carboxílico, un éster, un anhídrido, una amina primaria, una amina secundaria, un grupo carboxilo, un grupo formilo, un grupo hidroxilo y sus combinaciones.

10 12. El polímero de base de olefina funcionalizado de cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que el coagente que comprende un compuesto de tipo ciano-acrilato se escoge en el grupo que consiste en 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo y trans- α -ciano-3-indolacrilato de etilo.

13. El polímero de base de olefina funcionalizado de cualquiera de las reivindicaciones 10-12, que tiene la estructura



15 14. El polímero de base de olefina funcionalizado de cualquiera de las reivindicaciones 10-13, que comprende de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso del agente funcional.

15. Un procedimiento para producir un polímero de base de olefina funcionalizado que comprende:

mezclar un polímero de base de olefina, un iniciador de radicales libres, un agente funcional y un coagente escogido en el grupo que consiste en un derivado de cinamoilo y una composición de tipo ciano-acrilato;

formar radicales de polímero a partir del polímero de base de olefina con el iniciador de radicales libres e

20 injertar, con el coagente, el agente funcional a los radicales de polímero.