

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 180**

51 Int. Cl.:

C08F 297/02 (2006.01)

C08F 255/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2008 E 12169831 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2495268**

54 Título: **Composiciones y artículos**

30 Prioridad:

16.07.2007 US 950006 P

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

17.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HARRIS, WILLIAM;
WEAVER, JOHN D;
RONDAN, NELSON y
DAVIDOCK, DREW A**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 543 180 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones y artículos

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros funcionalizados, composiciones que contienen los mismos, artículos preparados a partir de los mismos, y métodos para producir los mismos. En particular, la invención proporciona la(s) funcionalización(es) en estado fundido por radicales de poliolefinas, tales como polímeros basados en propileno, usando ciertos coagentes. Tales procedimientos de funcionalización dan como resultado polímeros funcionalizados con pesos moleculares mejorados, en comparación con los polímeros funcionalizados formados a partir de reacciones de funcionalización en estado fundido en ausencia de los co-agentes.

10 **Antecedentes**

Uno de los principales retos en la química de los polímeros sigue siendo la introducción de polaridad y/o funcionalidad en el polipropileno (PP). Esta dificultad es debida típicamente a la incapacidad de los catalizadores de coordinación de tolerar e incorporar monómeros polares en una cadena principal creciente de polipropileno, y la degradación del peso molecular total, por medio de escisión β , del polipropileno durante la reacción de funcionalización por radicales en un estado fundido o en disolución. El polipropileno ha sido funcionalizado por mecanismos de radicales libres descritos en la técnica.

15 “Exchange and Free Radical Grafting Reactions in Reactive Extrusion”, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1993, 75, 137-157, describe el uso de co-agentes, que incluyen N-vinilpirrolidiona, estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, en el injerto de anhídrido maleico (MAH) sobre polipropileno. La presencia de monómeros donadores de electrones, y, en particular, estireno, se describió como eficaz en mejorar el rendimiento y reducir la degradación del polipropileno.

20 “Control of Degradation Reactions during Radical Functionalization of Polypropilene in the Melt”, Macromolecules, 2004, 37, 8414-8423, describe el uso de derivados de furano, tales como 3-(2-furanil)propenoato de butilo, 2-carboxietil-3-(2-furanil)propenoato de etilo, y ciano-3-(2-furanil)propenoato de etilo, durante la maleación por radicales en estado fundido de polipropileno para una degradación reducida. Los co-agentes descritos poseen un anillo aromático heterocíclico conjugado con un doble enlace que lleva un grupo atrayente de electrones.

La publicación internacional N° WO 2004/113399 A2 describe el injerto de poliolefinas controlado por radicales, usando al menos un compuesto de injerto que tiene un anillo aromático heterocíclico donador de electrones conjugado con al menos un grupo $-\text{HC}=\text{CR}_1\text{R}_2$, y en el que al menos uno de R_1 y R_2 son aceptores de electrones.

30 La publicación japonesa JP 06172459 (Resumen) describe la modificación de poliolefinas por peróxidos, usando modificadores en presencia de materiales basados en estireno que incluyen α -metilestireno.

35 “Heterogeneous Grafting of Maleic Anhydride and α -Methylstyrene from Atactic Polypropilene”, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1997, 251, 37-48 (Nr. 4326), describe el uso de α -metilestireno en el injerto de anhídrido maleico sobre polipropileno atáctico. El énfasis en usar α -metilestireno es la prevención del color por la oligomerización del anhídrido maleico, con su degradación posterior.

40 “Radical Mediated Modification of Polypropylene; Selective Grafting Via Polyallyl Coagents”, J. Polym. Sci.: Parte A: Poly.Chem. 2005, 43, 4882-4893, describe el uso de trimelitato de trialilo (TAM) como co-agente en el injerto por radicales de anhídrido maleico sobre polipropileno. El trimelitato de trialilo más exitoso en la reducción de la degradación de polipropileno a través de un mecanismo de acoplamiento que compite con el proceso de degradación de β -escisión.

“Reactive Extrusion: A New Tool for the Diversification of Polymeric Materials”, Macromol. Symp., 87, 37-58 (1994), describe procedimientos de reacción y extrusión de varios sistemas poliméricos, incluyendo el injerto de anhídrido maleico sobre poliolefinas usando estireno.

45 “Study on Styrene-Assisted Melt Free-Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropilene”, Polímero, 2001, 42, 3419-3425, describe el injerto en estado fundido de radicales libres de anhídrido maleico y estireno sobre polipropileno.

“Radical reactions on Polypropilene in the Solid State”, Progress in Polymer Science, 2002, 27, 1195-1282, describe el co-injerto en estado sólido de estireno y anhídrido maleico sobre un polipropileno.

50 “Alternating Copolymer Graft Copolymers v. “Carboxylation” of Polymers by In-situ Spontaneous Bulk Polymerization of Styrene-Maleic Anhydride Complex”, Polymer Letters Edition, Vol. 10, 95-100 (1972), describe el uso de estireno en la formación de copolímeros que contienen unidades alternantes de estireno-anhídrido maleico en la cadena principal.

"Alternating Copolymer Grafting onto Polymer Films by a Vapor-Phase Grafting Technique", Polymer Letters Edition, Vol. 10, 823-828 (1972), describe un procedimiento para el injerto alternante de copolímeros usando un comonomero adicional junto con anhídrido maleico o etilmaleimida.

5 Sigue habiendo una necesidad de un procedimiento de bajo coste para funcionalizar eficazmente polímeros basados en propileno, a la vez de mantener el peso molecular del polímero base, o reducir sustancialmente la degradación del peso molecular del polímero. Preferiblemente, la funcionalización tiene lugar en un procedimiento de extrusión reactivo en estado fundido. Hay una necesidad adicional de polímeros basados en propileno funcionalizados de alto peso molecular con actividad y reactividad interfacial mejoradas. Hay una necesidad adicional de tales polímeros con tenacidad mejorada y propiedades adhesivas mejoradas. Algunas de estas necesidades y otras han sido
10 satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero basado en propileno, y preferiblemente un interpolímero basado en propileno, al menos un peróxido, al menos un agente de injerto y al menos un coagente, y en donde el coagente tiene el nivel de energía del orbital molecular más ocupado (HOMO) mayor que -8 eV, preferiblemente mayor que -7 eV, y más preferiblemente mayor que -6 eV.
15

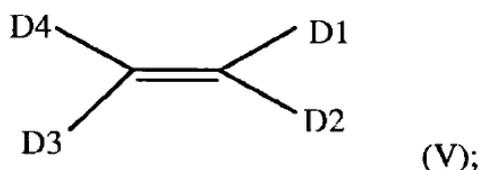
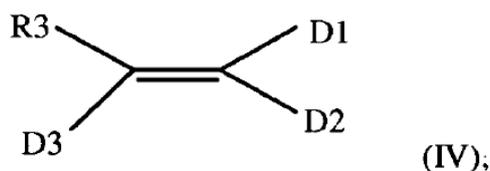
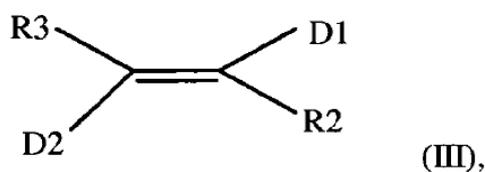
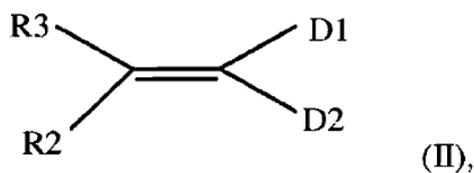
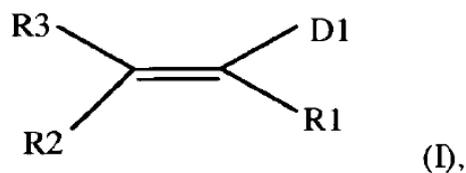
La invención también proporciona artículos preparados a partir de la composición inventiva, y métodos para preparar las composiciones inventivas y artículos inventivos.

Descripción detallada

Visión general

20 Como se ha discutido anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero basado en propileno, al menos un peróxido, al menos un agente de injerto y al menos un coagente, y en donde el coagente tiene un HOMO mayor que -8 eV.

En una realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido seleccionada del grupo que consiste en las estructuras (I), (II), (III), (IV) y (V) a continuación isómeros cis y trans.



y

5 en donde D1, D2, D3 y D4 son cada uno, independientemente, uno de los siguientes: (a) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un heteroátomo con un par de electrones de no enlace, y donde el heteroátomo con el par de no enlace está enlazado directamente al enlace doble carbono-carbono, o (b) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un par de enlace pi carbono-carbono, y donde el primer carbono del par de enlace pi carbono-carbono está enlazado directamente al enlace doble carbono-carbono; y en donde los R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido; y

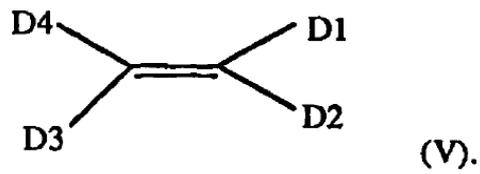
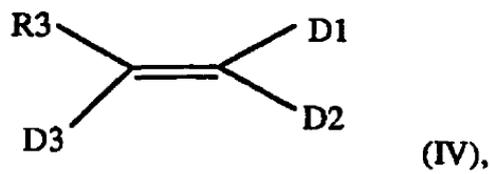
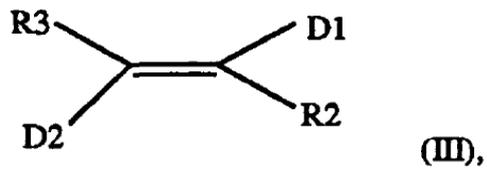
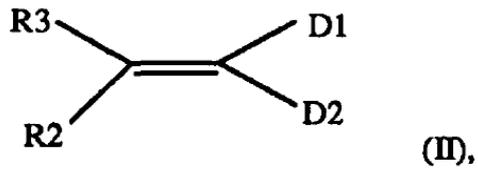
en donde R1, R2 y R3, cada uno, independientemente, no tiene la misma estructura química que D1, D2, D3 o D4; y

10 en donde la relación molar del (de los) "coagente(s)" a "radicales libres formados a partir del (de los) peróxido(s)" es de 0,5:1 a 5:1; y

en donde el coagente seleccionado de las estructuras (I)-(V) no contiene sólo un grupo fenilo, o no contiene sólo un grupo furilo.

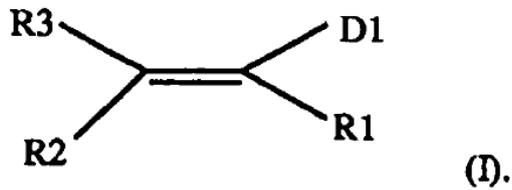
15 En una realización adicional, la relación del(de los) "coagente(s)" a "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 1:1 a 5:1. La cantidad molar de radicales libres se determina a partir del rendimiento teórico de radicales del peróxido.

En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido seleccionada del grupo que consiste en las estructuras (II), (III), (IV) y (V) como sigue, incluyendo isómeros cis y trans:



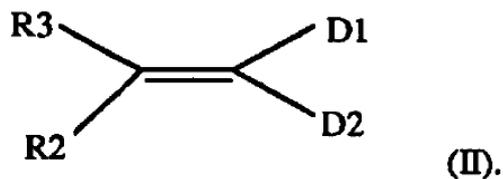
y

En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido de la estructura (I),



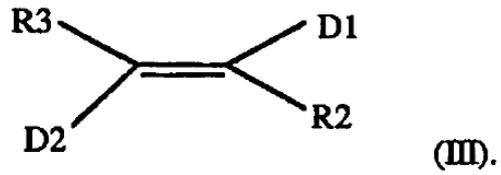
5

En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido de la estructura (II),

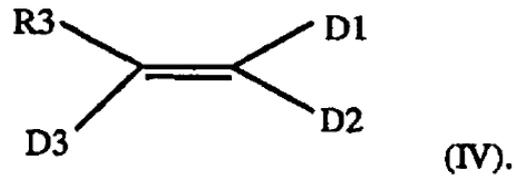


10

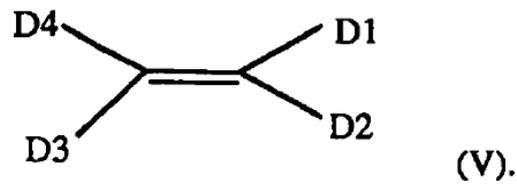
En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido de la estructura (III),



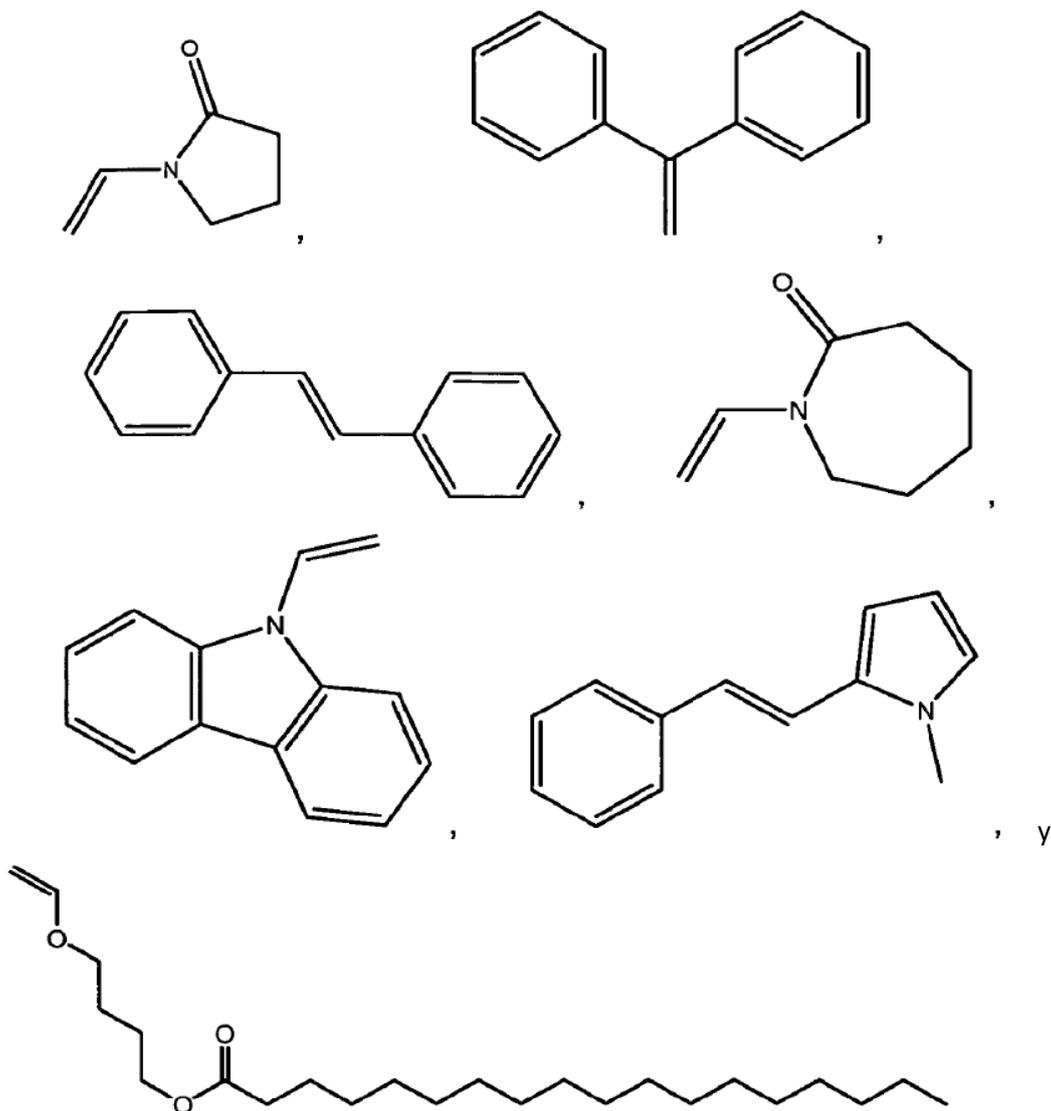
En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido de la estructura (IV),



- 5 En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido de la estructura (V),

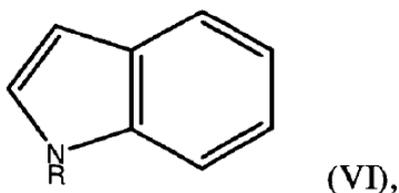


En otra realización, el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido seleccionada del grupo que consiste en las siguientes:



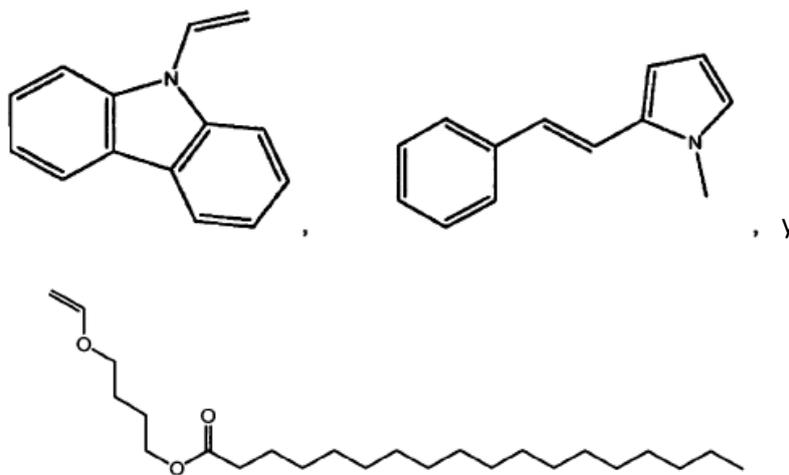
En una realización preferida, el coagente tiene un HOMO mayor que -7 eV, y más preferiblemente mayor que -6 eV.

En una realización, la composición comprende al menos un polímero basado en propileno, al menos un peróxido, al menos un agente de injerto, y al menos un coagente, y en donde el coagente tiene la estructura (VI) a continuación:



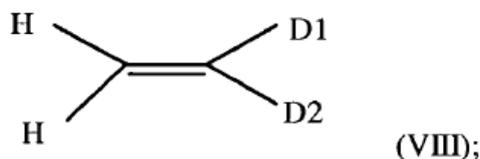
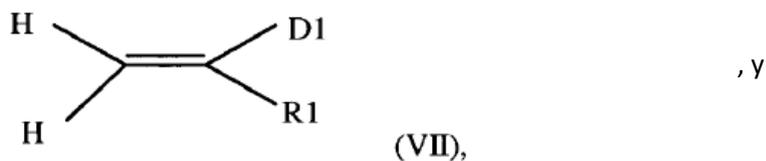
5 en donde R es H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido. En una realización adicional, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a los "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 0,5:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a los "radicales libres formados a partir del(de los) peróxidos" es de 1:1 a 5:1. La cantidad molar de radicales libres se determina a partir del rendimiento teórico de radicales a partir del peróxido.

15 En una realización preferida, el coagente tiene un HOMO mayor que -7 eV, y más preferiblemente mayor que -6 eV. En una realización adicional, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 0,5:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a los "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 1:1 a 5:1. La cantidad molar de radicales libres se determina del rendimiento teórico de radicales a partir del peróxido.



En otra realización, la composición comprende al menos un polímero basado en propileno, al menos un peróxido, al menos un agente de injerto y al menos un coagente, y

- 5 en donde el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono seleccionada del grupo que consisten en las estructuras (VII) y (VIII) a continuación:



y

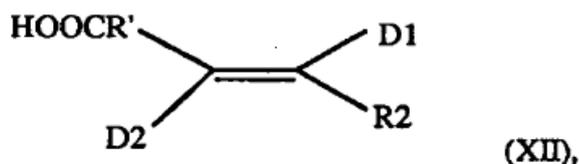
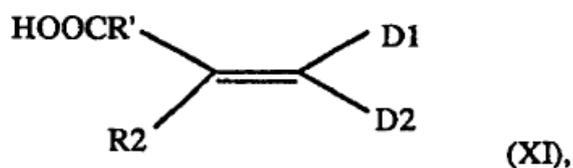
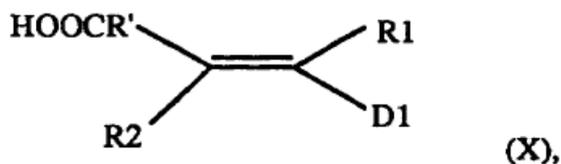
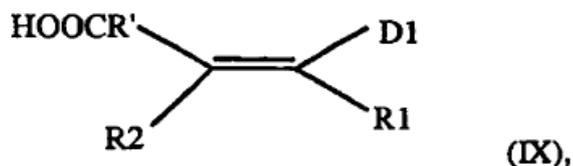
- 10 en donde D1 y D2 son cada uno, independientemente, uno de los siguientes: (a) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un heteroátomo con un par de electrones de no enlace, y donde el heteroátomo con el par de no enlace está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono, o (b) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un par de enlace pi carbono-carbono, y donde el primer carbono del par de enlace pi carbono-carbono está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono; y

en donde R1 es H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido, y

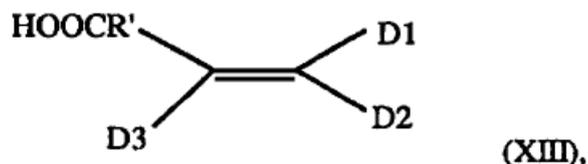
en donde R1 no tiene la misma estructura química que D1 o D2.

- 15 En otra realización, la composición comprende al menos un polímero basado en propileno, al menos un peróxido y al menos un coagente, y

en donde el al menos un coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono seleccionada del grupo que consiste en las estructuras (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII) a continuación:



y

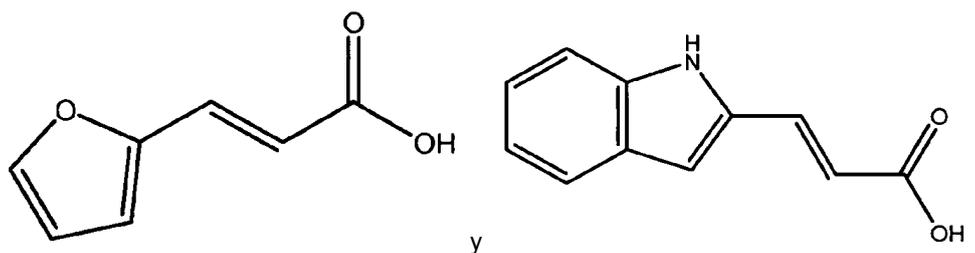


y

- 5 en donde D1, D2 y D3 son cada uno, independientemente, uno de los siguientes (a) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un heteroátomo con un par de electrones de no enlace, y donde el heteroátomo con el par de no enlace está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono, o (b) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un par de enlace pi carbono-carbono, y donde el primer carbono del par de enlace pi carbono-carbono está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono; y
- 10 en donde R1 y R2 son cada uno, independientemente, H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido, y
- en donde R' es un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado sustituido, o R'COOH es COOH (R' es nada); y
- en donde R1 y R2, cada uno, independientemente, no tienen la misma estructura química que D1, D2, o D3, y R' es un grupo $-(CH_2)_n-$, donde $n = 0$ a 5; y
- 15 en donde R'COOH no tiene la misma estructura química que D1, D2, D3, R1 o R2.

En una realización, R' es un grupo $-(CH_2)_n-$, donde $n = 0$ a 5, y preferiblemente $n = 0$ a 3. En otra realización, R' es un grupo alquilo o un grupo alquilo sustituido. En otra realización, R'COOH es COOH (R' es nada).

En una realización, el al menos un coagente se selecciona del grupo que consiste en los siguientes:



- 5 En otra realización, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 0,5:1 a 5:1. En otra realización, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 1:1 a 5:1. La cantidad molar de radicales libres se determina a partir del rendimiento teórico de radicales a partir del peróxido.
- Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.
- En una realización preferida, el polímero basado en propileno es un interpolímero basado en propileno.
- En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene al menos una de las siguientes propiedades:
- 10 (i) picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual,
- (ii) un índice de asimetría, Six, mayor que -1,20,
- (iii) una curva DSC con una T_{me} que permanece esencialmente igual, y una T_{Max} que disminuye según es aumentada la cantidad de comonómero en el interpolímero, y
- 15 (iv) un patrón de difracción de rayos X que reporta más cristales de forma gamma que un interpolímero comparable preparado con un catalizador de Ziegler-Natta.
- En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene al menos una de las siguientes propiedades:
- (i) picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual,
- 20 (ii) un índice de asimetría, Six, mayor que -1,20, y
- (iii) una curva DSC con una T_{me} que permanece esencialmente igual, y una T_{Max} que disminuye según es aumentada la cantidad de comonómero en el interpolímero.
- En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene al menos una de las siguientes propiedades:
- (i) picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual, y
- 25 (ii) un índice de asimetría, Six, mayor que -1,20.
- En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene picos de ^{13}C NMR correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual.
- 30 En una realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.
- En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y en donde la α -olefina es una α -olefina C3-C10. En una realización adicional, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,90 g/cm³. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un caudal de flujo en fusión (MFR) de 0,1 g/10 min a 100 g/10 min.
- 35 En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno. En una realización adicional, el interpolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,90 g/cm³. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un caudal de flujo en fusión (MFR) de 0,1 g/10 min a 100 g/10 min.
- El polímero basado en propileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.
- 40 El interpolímero de propileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

El interpolímero de propileno/etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

5 La invención proporciona también un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva. En una realización, el artículo se selecciona del grupo que consiste en piezas de automóviles, geomembranas, aislamiento para cables eléctricos, y materiales de envasado.

La invención también proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.

La invención también proporciona una fibra que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.

10 La invención también proporciona una capa adhesiva que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.

La invención también proporciona un artículo moldeado por soplado que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.

15 La invención también proporciona un artículo moldeado por inyección que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.

La invención también proporciona una lámina que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva. En una realización, la lámina es una lámina extruida. En otra realización, la lámina es una lámina termoconformada.

20 La invención también proporciona un polímero funcionalizado basado en propileno, formado haciendo reaccionar una composición inventiva. En una realización adicional, la reacción es una reacción en estado sólido.

La invención también proporciona un polímero funcionalizado basado en propileno, formado haciendo reaccionar en estado fundido una composición inventiva. En una realización adicional, la reacción tiene lugar en un extrusor.

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero funcionalizado inventivo basado en propileno.

25 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero funcionalizado basado en propileno. En una realización, el artículo se selecciona del grupo que consiste en piezas de automóviles, geomembranas, aislamiento para cables eléctricos, y materiales de envasado.

30 La invención también proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero basado en propileno funcionalizado.

La invención también proporciona una fibra que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero basado en propileno funcionalizado.

La invención también proporciona una capa adhesiva que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero basado en propileno funcionalizado.

35 La invención también proporciona un artículo moldeado por soplado que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero basado en propileno funcionalizado.

La invención también proporciona un artículo moldeado por inyección que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero basado en propileno funcionalizado.

40 La invención también proporciona una lámina que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende el polímero basado en propileno funcionalizado. En una realización, la lámina es una lámina extruida. En una realización, la lámina es una lámina termoconformada.

Un polímero basado en propileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

45 Una composición inventiva que comprende un polímero basado en propileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Un artículo inventivo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva que comprende un polímero basado en propileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en propileno funcionalizado, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar una composición inventiva. En una realización, la reacción es una reacción en estado sólido.

5 En otra realización, dicho procedimiento comprende hacer reaccionar en estado fundido una composición inventiva. En una realización adicional, la reacción en estado fundido tiene lugar en un extrusor.

En otra realización, el al menos un coagente y el al menos un agente de injerto son ambos absorbidos en el al menos un polímero basado en propileno antes de que la composición se haga reaccionar en estado fundido. En una realización adicional, la composición está en la forma de una mezcla seca durante el proceso de absorción. En otra realización, la absorción tiene lugar a temperatura ambiente.

10 En otra realización, el polímero basado en propileno se añade al extrusor antes del agente de injerto y coagente. En otra realización, el agente de injerto se añade al extrusor antes del coagente.

Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

Co-agentes

15 El concepto electrofilia/nucleofilia de radicales y cálculos de niveles energéticos de orbital molecular ocupado más alto (HOMO) se usan para identificar candidatos a coagentes que conduzcan a polímeros de propileno maleados con reducción sustancial en la degradación del peso molecular durante la funcionalización por radicales. Se descubrió que la mayoría de los coagentes, por sí mismos, no impedían la degradación del polímero, pero que había un efecto sinérgico entre el anhídrido maleico y los coagentes. Los polipropilenos funcionalizados de esta invención, con su peso molecular mejorado y funcionalidades polares de ácido, anhídrido de ácido, anhídrido y amina deben poseer una actividad interfacial y reactividad aumentadas, que pueden conducir a mejoras en la tenacidad, adhesión, compatibilización de mezclas poliméricas, dispersiones, facilidad de pintado, y similares.

20 Es probable que la primera etapa crítica en el procedimiento de injerto, después de la generación de un radical por medio de la termólisis del peróxido, sea la abstracción del hidrógeno terciario en el polipropileno, conduciendo a un macrorradical de polipropileno. El macrorradical de polipropileno conducirá rápidamente a degradación de PP por medio de un proceso de escisión β , a menos que ese radical sea interceptado/estabilizado por alguna especie, de una manera tal que tenga el efecto de translocar el radical libre lejos de la cadena principal del polímero, o que el radical libre reaccione con alguna otra especie para generar un producto que termine la cadena del radical por algún medio, tal como desproporciónación o recombinación.

25 En base a esto, la reacción rápida y eficaz del macrorradical de polipropileno con un coagente es una de las etapas críticas para funcionalizar polipropileno, sin degradar el polipropileno. Usando el concepto de la electrofilicidad del macrorradical de polipropileno para reaccionar con sustratos insaturados, se pueden usar cálculos del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de los sustratos insaturados para identificar candidatos a coagentes. Se puede usar la energía HOMO, en unidades de electronvoltios (eV), para evaluar la nucleofilia del sustrato insaturado. Cuanto más nucleófilo es el sustrato insaturado, menos negativa es la energía HOMO, esto es, más alta es la HOMO.

30 Las geometrías y energías HOMO de los sustratos insaturados considerados fueron optimizadas usando la teoría funcional de densidad (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 bases 6-31G* (véase P.C. Hariharan y J.A. Pople, Chem. Phys. Lett. 66, 217 (1972)), contenido en el paquete de programas de orbitales moleculares SPARTAN, y la estación de trabajo IBM y el sistema operativo XP (SPARTAN es un producto de Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92715; Spartan '04 Mechanics Program: (P6/X86); Spartan '04 Properties rogram (P6/X86)).

35 Por ejemplo, un cálculo de HOMO para N-vinilpirrolidinona (60 electrones) proporcionó los siguientes resultados: a) el HOMO es el orbital molecular (MO) n° 30; b) los correspondientes valores eigen de -0,21963 au y -5,97645 eV, son la energía del HOMO en unidades atómicas (au) y electronvoltios (eV), respectivamente (nota: 1 au = 27,21 eV, y por tanto, -0,21963 au = -5,97645 eV).

Diversos coagentes potenciales incluyen, pero no se limitan a, los mostrados en las Tablas 1 y 2. Materiales de coagente con una segunda funcionalidad, tal como un ácido carboxílico o amina, además del grupo insaturado, se enumeran en la Tabla 2.

50

Tabla 1. Co-agentes con grupos donadores únicos o dobles

	Cálculo de la HOMO
Carbonato de vinileno	-6,94 eV
4-Vinilpiridina	-6,73 eV
2-Vinilpiridina	-6,28 eV
1-Vinilimidazol	-6,19 eV
Benzoato de 4-(viniloxi)butilo	-6,18 eV
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	-6,18 eV
α -Metilestireno	-6,02 eV
N-Vinilpirrolidinona	-5,98 eV
1,1-Difeniletileno	-5,91 eV
N-Vinilcaprolactama	-5,86 eV
trans-Estilbeno	-5,51 eV
9-Vinilcarbazol	-5,40 eV
Indol	-5,40 eV
N-Metilindol	-5,29 eV
Éter fenilvinílico	-5,94 eV
2-Vinilimidazol	-5,74 eV
2-Vinilfurano	-5,6 eV
4-Vinilimidazol	-5,57 eV
Vinilendioxolano	-5,59 eV
1,3-dietenilimidazolidinona	-5,53 eV
1,1-dimetoxietileno	-5,40 eV
2-Vinilpirrol	-5,13 eV
2-Vinil-1-alkilpirrol	-5,05 eV

	Cálculo de la HOMO
1,2-Difuriletileno	-5,00 eV
Estirilpirrol	-4,97 eV
N-Alquilvinilamina	-4,89 eV
2,5-Divinil-1-alquilpirrol	-4,86 eV
1,1-Di-N-metilpirrolietileno	-4,34 eV

Tabla 2. Co-agentes injertables de sistema único con funcionalidad inherente en el coagente

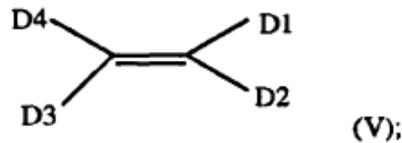
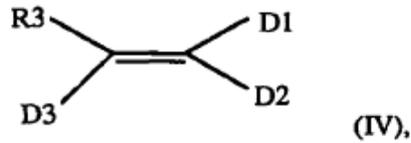
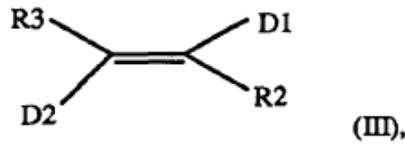
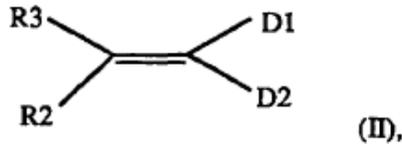
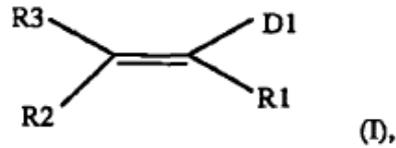
	Cálculo de la HOMO
Ácido furfurilacrílico	-6,08 eV
2-Vinilimidazol	-5,74 eV
4-Vinilimidazol	-5,57 eV
Ácido 3-indolacrílico	-5,55 eV
5-Vinilimidazol	-5,74 eV
Indol	-5,40 eV
Vinilpirrol	-5,13 eV
N-Alquilvinilamina	-4,89 eV

5 Los coagentes donadores dobles, por ejemplo, moléculas insaturadas con dos grupos donadores en las posiciones 1 y 2 de la insaturación, ofrecen estabilización por resonancia adicional, y deben dar como resultado menos degradación del polipropileno. Ejemplos de tales coagentes donadores dobles incluyen, pero no se limitan a, trans-estilbeno, 1,1-difeniletileno, y 2-estiril-N-metilpirrol.

10 Los coagentes funcionalizados tienen la capacidad de estabilizar el macrorradical polipropileno, y contienen también una funcionalidad polar adicional, como ácido carboxílico, amina, anhídrido y similares. La presencia de la funcionalidad polar elimina la necesidad de un tercer componente de injerto, como anhídrido maleico. Ejemplos de tales coagentes incluyen, pero no se limitan a, ácido 3-(2-furil)acrílico, ácido trans-3-indoleacrílico e indol.

15 Los solicitantes han descubierto que un coagente eficaz tiene un nivel de energía del orbital molecular de mayor ocupación (HOMO) mayor que -8 eV, preferiblemente mayor que -7 eV, y más preferiblemente mayor que -6 eV. Los solicitantes también han descubierto que el rendimiento teórico de radicales a partir de un peróxido, con relación a la cantidad de coagente utilizado, también es importante para determinar la cantidad de coagente que se requiere para minimizar la escisión del polímero, manteniendo o mejorando el nivel de injerto. En una realización preferida, la relación molar del(de los) "coagente(s)" a "radicales libres formados a partir del(de los) peróxido(s)" es de 0,5:1 a 5:1, y más preferiblemente de 1:1 a 5:1;

20 En una realización, el coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido seleccionada del grupo que consiste en las estructuras (I), (II), (III), (IV) y (V) a continuación, incluyendo isómeros cis y trans:



y

5 en donde D1, D2, D3 y D4 son cada uno, independientemente, uno de los siguientes: (a) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un heteroátomo con un par de electrones de no enlace, y donde el heteroátomo con el par de no enlace está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono, o (b) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un par de enlace pi carbono-carbono, y donde el primer carbono del par de enlace pi carbono-carbono está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono; y

10 en donde los R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido; y

en donde R1, R2 y R3, cada uno, independientemente, no tiene la misma estructura química que D1, D2, D3 o D4; y

en donde la relación molar del "coagente" a los "radicales libres formados a partir del peróxido" es de 0,5:1 a 5:1, y preferiblemente de 1:1 a 5:1; y

15 en donde el coagente seleccionado de las estructuras (I)-(V) no contiene sólo un grupo fenilo, o no contiene sólo un grupo furanilo.

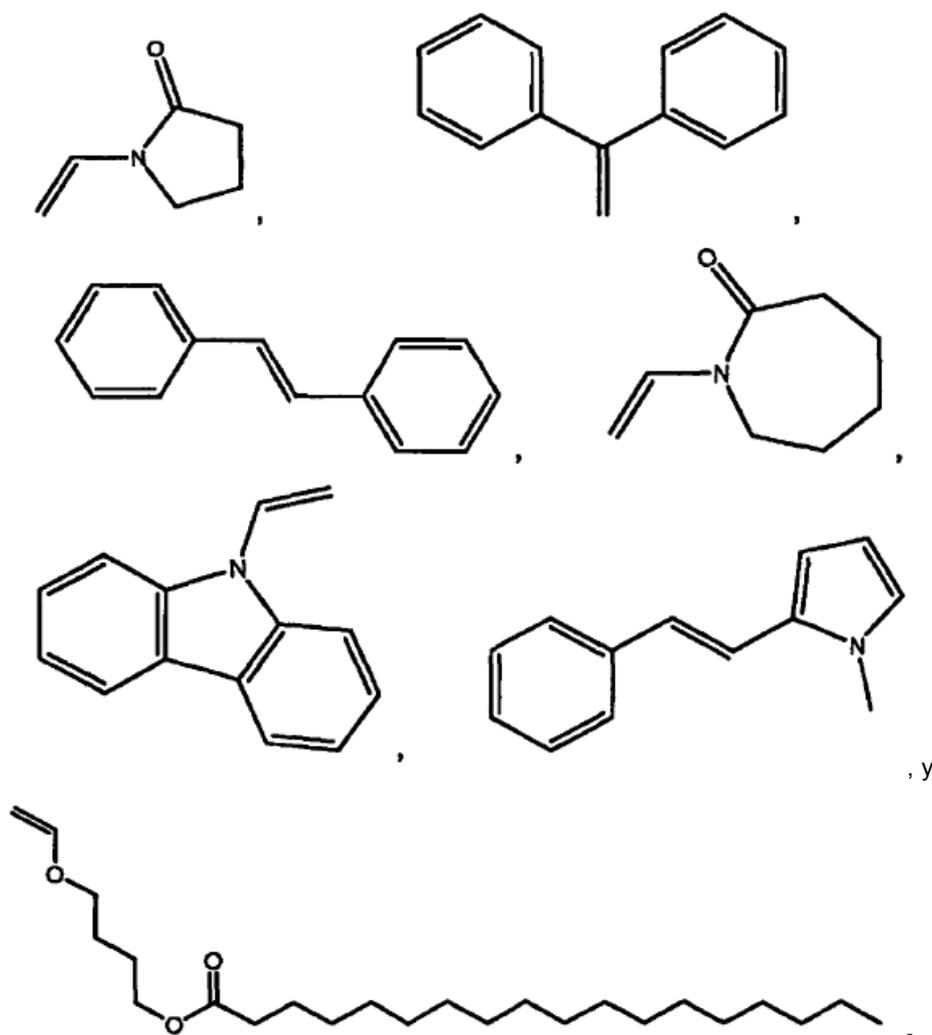
En una realización, R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H o un radical hidrocarbilo C1-C20, o un C1-C10, o un C1-C8, o un C1-C6, que es lineal o ramificado. En otra realización, R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H.

20 En otra realización, R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H o un $-(CH_2)_n-CH_3$ lineal, donde n es mayor que, o igual a 1, y preferiblemente n es de 1 a 9, más preferiblemente de 1 a 7, e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

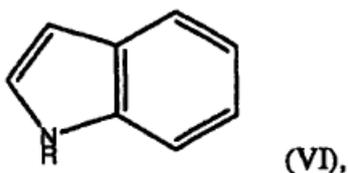
En otra realización, R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H o -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃, y -CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃. En otra realización, R1, R2 y R3 son cada uno, independientemente, H o -CH₃.

5 En otra realización, cada estructura, I, II, III, IV, y V, no contiene solo un grupo fenilo (-C₆H₅) unido al enlace de carbono doble.

En otra realización, el coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido, seleccionada del grupo que consiste en los siguientes:



10 En otra realización, el coagente tiene la estructura (VI) a continuación:



en donde R es H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyentes hidrocarbonado sustituido.

Aún en otra realización, R es H o un radical hidrocarbilo C1-C20, preferiblemente un C1-C10, y más preferiblemente un C1-C8, e incluso más preferiblemente un C1-C6, que es lineal o ramificado.

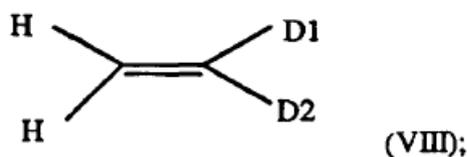
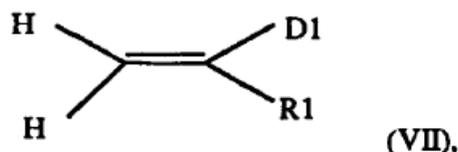
15 En otra realización, R es H o un -(CH₂)_n-CH₃ lineal, donde n es mayor que, o igual a 1, y preferiblemente n es de 1 a 9, más preferiblemente de 1 a 7, e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

En otra realización, R es H o -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃, y -CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃.

En otra realización, R es H o -CH₃. En otra realización, R es H.

- 5 En una realización adicional, la relación molar del "coagente" a "radicales libres formados a partir del peróxido" es de 0,5:1 a 5:1, y preferiblemente de 1:1 a 5:1.

En otra realización, el coagente tiene una estructura de doble enlace carbono-carbono sustituido seleccionada del grupo que consiste en las estructuras (VII) y (VIII) a continuación:



y

- 10 en donde D1 and D2 son cada uno, independientemente, uno de los siguientes: (a) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un heteroátomo con un par de electrones de no enlace, y donde el heteroátomo con el par de no enlace está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono, o (b) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un par de enlace pi carbono-carbono, y donde el primer carbono del par de enlace pi carbono-carbono está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono; y

- 15 en donde R1 es H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido, y en donde R1 no tiene la misma estructura química que D1 o D2.

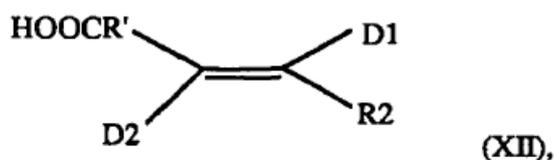
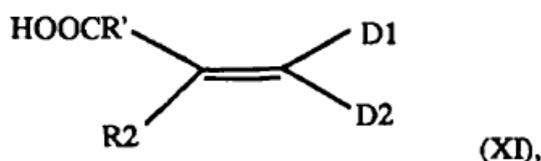
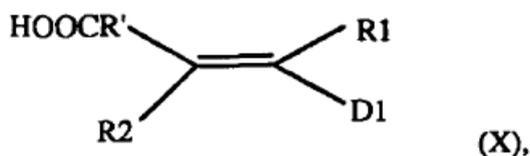
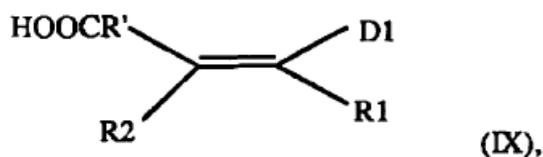
En una realización adicional, R1 es H o un radical hidrocarbilo C1-C20, preferiblemente un C1-C10, y más preferiblemente un C1-C8, e incluso más preferiblemente un C1-C6, que es lineal o ramificado. En otra realización, R1 es hidrógeno.

- 20 En otra realización, R1 es H o un -(CH₂)_n-CH₃ lineal, donde n es mayor que, o igual a 1, y preferiblemente n es de 1 a 9, más preferiblemente de 1 a 7, e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

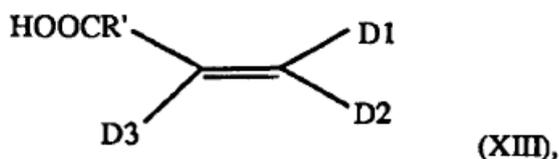
En otra realización, R1 es H o -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃, y -CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃. En otra realización, R1 es H o -CH₃. En otra realización, R1 es H.

- 25 En otra realización, cada estructura, VII y VIII, no contiene solo un grupo fenilo (-C₆H₅) unido al enlace de carbono doble.

En otra realización, el coagente tiene una estructura de enlace doble carbono-carbono sustituida seleccionada del grupo que consiste en las estructuras (IX), (X), (XI), (XII) y (XIII) a continuación:



y



5 y

en donde D1, D2 and D3 son cada uno, independientemente, uno de los siguientes: (a) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un heteroátomo con un par de electrones de no enlace, y donde el heteroátomo con el par de no enlace está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono, o (b) un sustituyente hidrocarbonado que contiene un par de enlace pi carbono-carbono, y donde el primer carbono del par de enlace pi carbono-carbono está enlazado directamente al doble enlace carbono-carbono; y

10 en donde R1 y R2 son cada uno, independientemente, H, un sustituyente hidrocarbonado, o un sustituyente hidrocarbonado sustituido, y

en donde R' es un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado sustituido, o R'COOH es COOH (R' es nada); y

en donde R1 y R2, cada uno, independientemente, no tienen la misma estructura química que D1, D2, o D3; y

15 en donde R'COOH no tiene la misma estructura química que D1, D2, D3, R1 o R2.

En una realización, R' es un grupo $-(CH_2)_n-$, donde $n = 0$ a 5, y preferiblemente $n = 0$ a 3. En otra realización, R' es un grupo alquilo o un grupo alquilo sustituido. En otra realización, R'COOH es COOH (R' es nada).

En otra realización, R1 y R2 son cada uno, independientemente, H o un radical hidrocarbilo C1-C20, preferiblemente un C1-C10, y más preferiblemente un C1-C8, e incluso más preferiblemente un C1-C6, que es lineal o ramificado.

20 En otra realización, R1 y R2 son cada uno, independientemente, H o un $-(CH_2)_n-CH_3$ lineal, donde n es mayor que, o igual a 1, y preferiblemente n es de 1 a 9, más preferiblemente de 1 a 7, e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

En otra realización, R1 y R2 son cada uno, independientemente, H o -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃, y -CH₂CH₂CH(CH₃)CH₃. En otra realización, R1 y R2 son cada uno, independientemente, H o -CH₃. En otra realización, R1 y R2 son cada uno hidrógeno.

5 Polímeros basados en propileno

Los polímeros basados en propileno adecuados incluyen homopolímeros de propileno, interpolímeros de propileno. El homopolímero de polipropileno puede ser polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico. El interpolímero de propileno puede ser un copolímero aleatorio o de bloques o un terpolímero basado en propileno. También se pueden usar copolímeros de polipropileno de reactor.

10 Comonómeros adecuados para polimerizar con propileno incluyen etileno, 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. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferiblemente etileno.

15 Opcionalmente, el polímero basado en propileno puede comprender monómeros que tienen al menos dos dobles enlaces, que son preferiblemente dienos o trienos. Los comonómeros de dieno y trieno adecuados 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 los mismos y preferiblemente: butadieno; hexadienos y octadienos y lo más preferiblemente: 1,4-hexadieno; 1,9-decadieno; 4-metil-1,4-hexadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; dicitropentadieno; 20 y 5-etilideno-2-norbomeno (ENB).

Los comonómeros insaturados adicionales incluyen: 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno y dicitropentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C8-40 que incluyen estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C8-40 sustituidos con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno.

25 Los interpolímeros de propileno de interés particular incluyen 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 preferiblemente el interpolímero de propileno/etileno. Los polipropilenos adecuados se forman por medios conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, usando catalizadores de sitio único (metaloceno o de geometría impedida) o catalizadores de Ziegler Natta. El propileno y comonómeros opcionales, tales como etileno, o monómeros de alfa-olefina, se polimerizan en condiciones conocidas por el experto en la materia, por ejemplo, como describen Galli, et al., Angew. Macromol. Chem., Vol. 120, 73 (1984), o E.P. Moore, et al. en Polypropileno Handbook, Hanser Publishers, Nueva York, 1996, particularmente en páginas 11-98. Los polímeros de polipropileno incluyen: 30 homopolímero de polipropileno KF 6100 de Shell; copolímero de polipropileno KS 4005 de Solvay; terpolímero de polipropileno KS 300 de Solvay; y resinas de polipropileno INSPIRE™ disponibles en The Dow Chemical Company. Los interpolímeros adicionales basados en propileno incluyen los descritos en la Solicitud Provisional de EE.UU. No. 60/988.999 (presentada el 19 de Noviembre de 2007).

40 Los interpolímeros de propileno/α-olefina, que contienen más que 50 por ciento en moles (en base a los moles totales de monómeros polimerizables) de propileno polimerizado, caen dentro de la invención. Polímeros basados en polipropileno adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), polímeros VESTOPLAST™ (Degussa), PROFAX PF-611 y PROFAX PF-814 (Montell).

45 En una realización preferida, los polímeros basados en propileno comprenden propileno, y típicamente, etileno, y/o uno o más comonómeros insaturados, y se caracterizan por tener al menos una, preferiblemente más que una, de las siguientes propiedades: (i) picos de 13C RMN correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm, los picos de intensidad aproximadamente igual, (ii) un índice de asimetría, Six, mayor que aproximadamente -1,20, (iii) una curva de DSC con un valor Tme que permanece esencialmente igual, y un valor de TMax que disminuye según aumenta la cantidad de comonómero (es decir, unidades derivadas de etileno 50 y/o el o los comonómeros insaturados) en el interpolímero, 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 Ziegler-Natta. Preferiblemente, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. Son polímeros basados en propileno especialmente preferidos los polímeros VERSIFY™ disponibles en The Dow Chemical Company. Se aprecia que en la propiedad (i) la distancia entre los dos picos de 13C NMR es 1,1 ppm. Esta distancia 55 debe ser suficientemente constante. Estos interpolímeros basados en propileno se fabrican usando un catalizador de ligando de heteroarilo, centrado en metal, no metaloceteno. Por lo general, los interpolímeros de esta realización se caracterizan por al menos una, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres y aún más preferiblemente las cuatro, de estas propiedades.

Con respecto a la propiedad de rayos X del subpárrafo (iv) anterior, un interpolímero "comparable" es uno que tiene la misma composición monomérica dentro de 10% en peso, y el mismo Mw (peso molecular medio ponderal) dentro de 10 por ciento en peso. Por ejemplo, si un interpolímero de propileno/etileno/1-hexeno de la invención es 9% en peso de etileno y 1% en peso de 1-hexeno, y tiene un Mw de 250.000, entonces un polímero comparable tendría de 8,1 a 9,9% en peso de etileno, de 0,9 a 1,1% en peso de 1-hexeno y un Mw de 225.000 a 275.000, y se prepara con un catalizador de Ziegler-Natta.

Los interpolímeros basados en propileno de esta invención comprenden típicamente unidades derivadas de propileno, en una cantidad de al menos 60, preferiblemente al menos 80 y más preferiblemente al menos 85, por ciento en peso del interpolímero (en base al peso total de monómeros polimerizables). La cantidad típica de unidades derivadas de etileno en interpolímeros de propileno/etileno es al menos 0,1, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 5 por ciento en peso, y la cantidad máxima de unidades derivadas de etileno presentes en estos interpolímeros no excede típicamente de 35, preferiblemente no excede de 20 y más preferiblemente no excede de 10, por ciento en peso del interpolímero (en base al peso total de monómeros polimerizables). La cantidad de unidades derivadas de comonómero(s) insaturado(s) adicional(es), si está(n) presente(s), es típicamente al menos 0,01, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 5, por ciento en peso, y la cantidad máxima típica de unidades derivadas del (de los) comonómero(s) insaturado(s) adicional(es) no excede típicamente de 35, preferiblemente no excede de 30 y más preferiblemente no excede de 20, por ciento en peso del interpolímero (en base al peso total de monómeros polimerizables). El total de unidades combinadas de etileno y cualquier comonómero insaturado no excede típicamente 40, preferiblemente no excede 30 y más preferiblemente no excede 20, por ciento en peso del interpolímero (basado en el peso total de monómeros polimerizables).

En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno, etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros insaturados, por ejemplo, α -olefinas C4-C20, dienos C4-C20, y compuestos aromáticos de vinilo (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 de unidades derivadas de etileno, y de 0 a 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros insaturados, con la condición de que el porcentaje en peso unidades combinadas derivadas de etileno y el(los) comonómero(s) insaturado(s) no exceda 40 por ciento en peso (basado en el peso total de monómeros polimerizables).

En otra realización, el interpolímero basado en propileno comprende unidades derivadas de propileno y uno o más comonómeros insaturados. Estos interpolímeros se caracterizan porque tienen 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(de los) comonómero(s) insaturado(s). Los porcentajes en peso están basados en el peso total de los monómeros polimerizables.

Los comonómeros insaturados usados en la práctica de esta invención incluyen α -olefinas C4-C20, especialmente α -olefinas C4-C12 tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares; diolefinas C4-C20, preferiblemente 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y dicitropentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C8-C40, que incluyen estireno, o-, m-, y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C8-40 sustituidos con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno.

En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una velocidad de flujo en fusión (MFR) mayor que, o igual a, 0,1, preferiblemente mayor que, o igual a 0,2, más preferiblemente mayor que, o igual a 0,5 g/10 min. En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una velocidad de flujo en fusión (MFR) menor que, o igual a, 100, preferiblemente menor que, o igual a 50, más preferiblemente menor que, o igual a 20 g/10 min. La MFR se mide según ASTM D-1238 (2,16 kg, 230°C). En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero oscila de 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente de 1 a 10 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizables.

En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 0,1 a 100 g/10 min, preferiblemente de 0,5 a 50 g/10 min, y más preferiblemente de 1 a 10 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 100 g/10 min, están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria. El MFR se mide según ASTM D-1238 (2,16 kg, 230°C). En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero oscila de 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizables.

En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una densidad menor que, o igual a, 0,90 g/cm³, preferiblemente menor que, o igual a, 0,89 g/cm³ y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,88 g/cm³. En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,83 g/cm³, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,84 g/cm³ y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,85 g/cm³. En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero oscila de 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente

de 0,5 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizables.

5 En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una densidad de $0,83 \text{ g/cm}^3$ a $0,90 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de $0,84 \text{ g/cm}^3$ a $0,89 \text{ g/cm}^3$ y más preferiblemente de $0,85 \text{ g/cm}^3$ a $0,88 \text{ g/cm}^3$. Todos los valores individuales y los subintervalos de $0,83 \text{ g/cm}^3$ a $0,90 \text{ g/cm}^3$ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero oscila de 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizables.

10 En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares menor que, o igual a, 6, y preferiblemente menor que, o igual a, 5,5, y más preferiblemente menor que, o igual a 5. En otra realización, la distribución de pesos moleculares es mayor que, o igual a, 1,5, preferiblemente mayor que, o igual a, 2, más preferiblemente mayor que, o igual a 2,5. En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero oscila de 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizables.

15 En otra realización, el interpolímero basado en propileno tiene una distribución de pesos moleculares de 1,5 a 6, y más preferiblemente de 2,5 a 5,5, y más preferiblemente de 3 a 5. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 6 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. En una realización preferida, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno y etileno. En una realización adicional, el contenido de etileno del interpolímero oscila de 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 25 por ciento en peso, y más preferiblemente de 1 a 20 por ciento en peso, en base al peso total de monómeros polimerizables.

20 Como se discutió anteriormente, los interpolímeros basados en propileno se pueden preparar usando un catalizador de ligando heteroarilo, de centro metálico, en combinación con uno o más activadores, por ejemplo, un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de hafnio y/o circonio. Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha encontrado que se prefiere el uso de un metal de hafnio, comparado con un metal de circonio, para los catalizadores de ligando heteroarilo. Los catalizadores, en ciertas realizaciones, son composiciones que comprenden el ligando y precursor del metal y, opcionalmente, pueden incluir adicionalmente un activador, una combinación de activadores o un paquete activador.

25 Los catalizadores usados para preparar los interpolímeros basados en propileno incluyen adicionalmente catalizadores que comprenden complejos de ligando-hafnio ancilares, complejos de ligando-circonio ancilares y opcionalmente activadores, que catalizan reacciones de polimerización y copolimerización, particularmente con monómeros que son olefinas, diolefinas u otros compuestos insaturados. Se pueden usar complejos de circonio, complejos de hafnio, composiciones o compuestos. Los complejos metal-ligando pueden estar en un estado neutro o cargado. La relación de ligando a metal también puede variar, siendo la relación exacta dependiente de la naturaleza del ligando y el complejo metal-ligando. El complejo o complejos de ligando de metal puede tomar diferentes formas, por ejemplo, pueden ser monómeros, dímeros o de un orden incluso superior. Las estructuras de catalizadores y ligandos asociados adecuados, se describen en la patente de EE.UU. 6.919.407, columna 16, línea 6 a columna 41, línea 23.

30 En una realización adicional, el polímero basado en propileno comprende al menos 50 por ciento en peso de propileno (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos 5 por ciento en peso de etileno (basado en la cantidad total de monómero polimerizables), y tiene picos de RMN ^{13}C que corresponden a un error de región, a aproximadamente 14,6 y 15,7 ppm, y los picos son de aproximadamente la misma intensidad (por ejemplo, véase la patente de EE.UU. n.º 6.919.407, columna 12, línea 64 a columna 15, línea 51).

35 Los interpolímeros basados en propileno se pueden preparar por cualquier procedimiento conveniente. En una realización, los reactivos del proceso, esto es, (i) propileno, (ii) etileno y/o uno o más comonómeros insaturados, (iii) catalizador, y (iv) opcionalmente, disolvente y/o regulador del peso molecular (por ej. Hidrógeno), se alimentan a una vasija única de reacción de cualquier diseño adecuado, por ejemplo, tanque agitado, bucle, o lecho fluidizado. Los reactivos del procedimiento se ponen en contacto dentro del recipiente de reacción en condiciones apropiadas (por ejemplo, disolución, suspensión acuosa, fase gaseosa, suspensión, alta presión) para formar el polímero deseado, y después se recupera la salida del reactor para procesamiento post-reacción. Todo lo de la salida del reactor se puede recuperar de una vez (como en el caso de un reactor de paso único o por lotes) o se puede recuperar en la forma de una corriente de purga, que forme sólo una parte, típicamente una parte minoritaria, de la masa de reacción (como en el caso de un reactor de proceso continuo, en que se purga una corriente de salida del reactor, a la misma velocidad a que se añaden los reactivos para mantener la polimerización en condiciones de estado estacionario).

"Masa de reacción" quiere decir los contenidos dentro de un reactor, típicamente durante o posteriores a, la polimerización. La masa de reacción incluye agentes reaccionantes, disolvente (si hay), catalizador y productos y subproductos. El disolvente recuperado y los monómeros no reaccionados se pueden volver a recircular al recipiente

de reacción. Las condiciones de polimerización se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.919.407, columna 41, línea 23 a columna 45, línea 43.

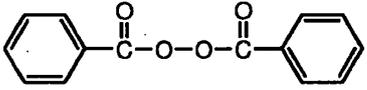
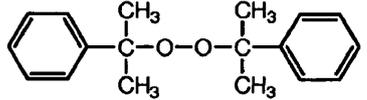
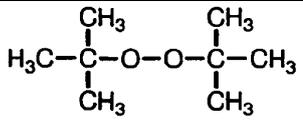
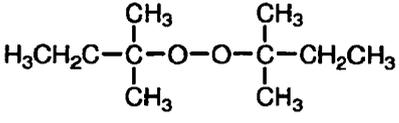
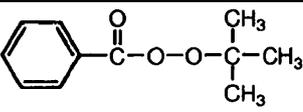
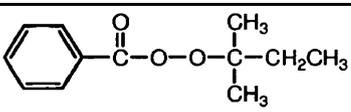
Los polímeros basados en propileno pueden tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

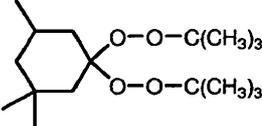
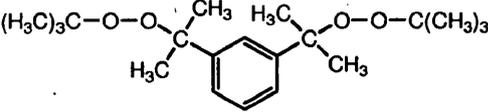
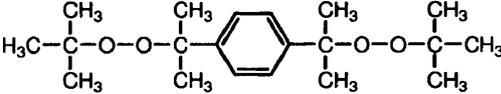
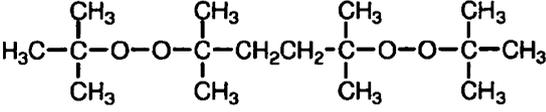
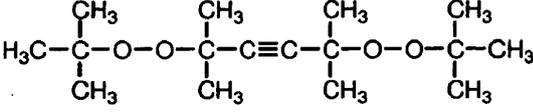
- 5 Los interpolímeros de propileno/α-olefina pueden tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

Los polímeros de propileno/etileno pueden tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

Peróxidos para iniciar reacciones de injerto

- 10 Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar las reacciones de injerto mediante descomposición para formar radicales libres, que incluyen compuestos que contienen 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, eds. "Polímero Handbook," 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1999, Sección II, pp. 1-76.). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del
- 15 iniciador sea un radical libre basado en oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo, y peróxidos de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferibles, usados comúnmente para modificar la estructura de polímeros, se enumeran a continuación. También se muestran a continuación las respectivas estructuras químicas y los rendimientos de radicales teóricos. El rendimiento de radical teórico es el número teórico de radicales libres que se generan por mol de iniciador. Para el peróxido, este valor es
- 20 dos radicales por grupo funcional peróxido.

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento de radicales teórico
Peróxido de benzoilo		2
Peróxido de lauroilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
Peróxido de dicumilo		2
Peróxido de di-t-butilo		2
Peróxido de di-t-amilo		2
Peroxibenzoato de t-butilo		2
Peroxibenzoato de t-amilo		2

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento de radicales teórico
1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano;		4
α, α' -Bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno		4
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

Agentes de injerto (MAH y otros)

- Los agentes de injerto incluyen, pero no se limitan a, anhídrido maleico y otros compuestos que contienen anhídrido y ácido, así como compuestos que contienen otros grupos funcionales, tales como amina, imida y similares. Los agentes de injerto se hacen reaccionar con el polímero basado en propileno para introducir funcionalidad en el polímero.
- La estrategia de funcionalización por radicales de polímeros basados en propileno en presencia de al menos un coagente puede ser extendida a otras especies injertables por radicales aparte de anhídrido maleico y sus derivados, que podrían ser otras funcionalidades ácidas u otras funcionalidades polares o reactivas. Otros agentes funcionales o monómeros incluyen ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de glicidilo, acrilamida, viniltrialcoxisilanos y similares.
- Una realización preferida de la invención proporciona polímeros basados en propileno injertados con anhídrido maleico. El polímero basado en propileno injertado con anhídrido maleico puede o no contener pequeñas cantidades de producto de hidrólisis y/o otros derivados.
- En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico usada en la reacción de injerto es menor que, o igual a, 10 ppc (partes por cien, en base al peso del polímero basado en propileno), preferiblemente menor que 5 ppc, y más preferiblemente de 0,5 a 10 ppc, e incluso más preferiblemente de 0,5 a 5 ppc. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,05 a 10 ppc están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria.
- En otra realización, la cantidad de iniciador usada en la reacción de injerto es menor que, o igual a, 20 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero basado en propileno, preferiblemente, menor que, o igual a 6 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero basado en propileno, y más preferiblemente, menor que, o igual a, 3 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero basado en propileno. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,01 milimoles a 20 milimoles de radicales por 100 gramos de polímero basado en propileno están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria.
- En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico constituyente" injertado en la cadena de poliolefina es mayor que 0,05 por ciento en peso (en base al peso del polímero basado en propileno), determinado por análisis de titulación, análisis FTIR, o cualquier otro método apropiado. En una realización adicional, esta cantidad es mayor que 0,25 por ciento en peso, y en aún otra realización más, esta cantidad es mayor que 0,5 por ciento en peso. En

una realización preferida se injerta 0,25 por ciento en peso a 2,0 por ciento en peso de anhídrido. Todos los valores individuales y subintervalos mayores que 0,05 por ciento en peso se consideran dentro del alcance de esta invención, y se describen en esta memoria.

5 El anhídrido maleico, así como muchas otras especies insaturadas que contienen heteroátomos, puede ser injertado en el polímero por cualquier método convencional, en presencia del peróxido. Como se ha discutido anteriormente, los peróxidos incluyen peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-3-hexino, peróxido de lauroilo y peracetato de terc-butilo. Un experto en la técnica puede seleccionar el peróxido apropiado que se necesite para las condiciones del injerto.

10 La reacción de injerto se debe realizar en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal del polímero, y minimicen reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente de injerto que no se injerta al polímero basado en propileno, o la copolimerización del agente de injerto y coagentes que no se injertan al polímero basado en propileno. No es habitual que alguna fracción del anhídrido maleico (y/o sus derivados) no se injerte en el polímero basado en propileno, y se desea generalmente que el agente de injerto sin reaccionar se minimice. La reacción de injerto se realiza preferiblemente en estado fundido. La maleación se puede realizar en una amplia variedad de equipos tales como, pero no limitados a, extrusores de doble tornillo, extrusores de un solo tornillo, Brabenders, y similares.

20 Realizaciones adicionales de la invención proporcionan polímeros basados en propileno injertados con otros compuestos que contienen carbonilo. En una realización, estos polímeros basados en propileno injertados pueden tener distribuciones de pesos moleculares y/o densidades iguales que, o similares a, las descritas anteriormente para los polímeros basados en propileno injertados con anhídrido maleico. En otra realización, estos polímeros basados en propileno injertados se preparan usando las mismas o similares cantidades de compuesto de injerto y peróxido que las usadas para los polímeros basados en propileno injertados con anhídrido maleico, como se describe anteriormente. En otra realización, estos polímeros basados en propileno injertados contienen los mismos o similares niveles de compuesto injertado que para el anhídrido maleico injertado, como se describe anteriormente.

30 Compuestos que contienen carbonilo adicionales incluyen, pero no se limitan a, maleato de dibutilo, maleato de dicitlohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnádico, anhídrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ésteres de los mismos, imidas de los mismos, sales de los mismos, y aductos de Diels-Alder de los mismos.

Composiciones

En una realización, la composición comprende un polímero basado en propileno, un peróxido, un agente de injerto y un coagente.

35 En otra realización, la composición comprende un polímero basado en propileno, un peróxido y un coagente.

En otra realización, la relación molar del coagente a los radicales (rendimiento teórico) generados a partir del peróxido es de 0,5:1 a 5:1 preferiblemente de 1:1 a 5:1, y más preferiblemente de 1:1 a 3:1.

En otra realización, la relación molar del agente de injerto a los radicales (rendimiento teórico) generados a partir del peróxido es de 1 a 30, y preferiblemente de 2 a 20.

40 En otra realización, la relación molar del agente de injerto al coagente es de 1 a 30, y preferiblemente de 2 a 20.

45 Por lo general, las composiciones inventivas contienen uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos de estado fundido. Otros aditivos poliméricos incluyen, pero no se limitan a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes de fuego, plastificantes, auxiliares de proceso, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes.

Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas descritas en la presente memoria.

50 Reacciones de funcionalización

La invención también proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en propileno funcionalizado, comprendiendo dicho procedimiento mezclar en estado fundido una composición inventiva. La funcionalización en estado fundido, por ejemplo una maleación, se desea debido a la velocidad del proceso, además de la común disponibilidad de los dispositivos de mezcla en estado fundido.

En una realización preferida, la reacción de funcionalización tiene lugar en un extrusor. En otra realización, la reacción tiene lugar en un mezclador Brabender, un mezclador Busch o un mezclador Farrel.

5 En otra realización, la reacción de funcionalización tiene lugar en un mezclador discontinuo. En una realización adicional, el mezclador discontinuo es de dimensiones comerciales. En otra realización, el mezclador discontinuo es de escala de laboratorio o de dimensiones de planta piloto.

En otra realización, la reacción de funcionalización es una reacción en estado sólido.

La reacción de funcionalización y condiciones de proceso, tales como temperatura(s) y presión(es), orden de adición de componentes, método y velocidad de adición de componentes, pueden ser determinados por los expertos en la técnica.

10 En otra realización, el al menos un coagente y el al menos un agente de injerto son ambos absorbidos en el al menos un polímero basado en propileno antes de que la composición se haga reaccionar en estado fundido. En una realización adicional, la composición está en la forma de una mezcla seca durante el proceso de absorción. En otra realización, la absorción tiene lugar a temperatura ambiente.

15 En otra realización, el polímero basado en propileno se añade a un extrusor antes del agente de injerto y el coagente. En otra realización, el agente de injerto se añade al extrusor antes del coagente.

Aplicaciones

La invención también se refiere a métodos para usar estos polímeros funcionalizados en aplicaciones que requieren combinaciones únicas de elementos de procesamiento y propiedades físicas únicas en el producto final. La invención también se refiere a artículos, que comprenden cada uno al menos un componente formado a partir de una composición inventiva, discutida anteriormente. Los artículos incluyen, pero no se limitan a, moldeados, películas, láminas y objetos espumados. Estos artículos se pueden preparar por moldeo, extrusión, u otros procedimientos. Los polímeros funcionalizados son útiles en adhesivos, capas adherentes, laminados, mezclas poliméricas, y otros usos finales. Los productos resultantes se pueden usar en la fabricación de componentes para automóviles, tales como perfiles, parachoques y embellecedores, o neumáticos, o se pueden usar en la fabricación de materiales de envasado, aislamiento de cables eléctricos, revestimientos, geomembranas, y otras aplicaciones. Artículos adicionales incluyen formulaciones para composiciones, compatibilizadores, adhesivos, películas, revestimientos en polvo, laminados, dispersiones, pinturas, revestimientos, agentes reforzantes del papel, materiales compuestos, fibras, telas, cargas y otros artículos termoplásticos convencionales de fabricación.

30 Artículos adicionales incluyen películas elásticas y fibras; artículos de tacto suave, tales como mangos de cepillos de dientes y mangos de enseres; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo los adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión); componentes de calzado (incluyendo suelas de zapatos y plantillas de zapatos); partes y perfiles interiores del automóvil; artículos de espuma (tanto de células abiertas como cerradas); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros olefínicos; textiles revestidos; mangueras; tuberías; burletes para ventanas; forros de sombreros; revestimiento de suelos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de fluidez crítica, para lubricantes.

35 Los polímeros funcionalizados son muy adecuados para la preparación de lo siguiente: objetos que comprenden al menos una capa de película, tales como a una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa, tales películas preparadas por procedimientos de colado, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Los interpolímeros funcionalizados se pueden usar para mejorar la retención del pigmento en artículos pigmentados.

45 Las fibras multicomponente son de particular utilidad, tales como fibras de núcleo/vaina, que tienen una superficie externa que comprende, al menos en parte, uno o más polímeros funcionales de la invención. Las fibras que pueden prepararse a partir de los polímeros o mezclas presentes incluyen fibras discontinuas, de estopa, multicomponentes, con vaina/núcleo, retorcidas y de monofilamentos. Los procesos adecuados de formación de fibras incluyen técnicas de hilado, de soplado en fusión, como se describe en las patentes de EE.UU. 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566, y 4.322.027, fibras hiladas de gel, como se describe en la patente de EE.UU. 4.413.110, telas tejidas y no tejidas, como se describe en la patente de EE.UU. 3.485.706, o estructuras obtenidas de tales fibras, que incluyen mezclas con otras fibras tales como poliéster, nylon o algodón, artículos termoconformados, formas extruidas, que incluyen extrusiones y co-extrusiones de perfiles, artículos calandrados, y fibras o hebras estiradas, retorcidas u onduladas.

50 Los polímeros funcionalizados descritos en la presente memoria también son útiles para operaciones de revestimiento de alambres y cables, así como en la extrusión de láminas para operaciones de conformado a vacío, y artículos moldeados por conformación, incluyendo el uso de procedimientos de moldeo por inyección, moldeo por soplado o rotomoldeo. Las composiciones que comprenden los polímeros olefínicos también se pueden conformar en artículos fabricados, tales como los mencionados previamente, usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.

Las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) también se pueden conformar usando los polímeros funcionalizados o formulaciones que comprenden los mismos. También se pueden formar materiales sometidos a formación de espuma que comprenden los interpolímeros funcionalizados inventados, como se describe en la solicitud PCT N° 2004/027593, presentada el 25 de agosto de 2004. Los polímeros también pueden reticularse por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulada.

Aplicaciones -- Composiciones y mezclas que contienen los interpolímeros de olefina funcionalizados

Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros funcionalizados pueden incluir mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, agentes de reticulación, agentes de soplado y/o plastificantes.

En cualquier formulación que comprenda los polímeros de la presente invención se pueden incluir aditivos y adyuvantes. Los aditivos adecuados incluyen cargas, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre o red de acero y cordón de nailon o poliéster, nanopartículas, arcillas, etc.; agentes mejoradores de la pegajosidad, aceites diluyentes, incluyendo aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros según la invención.

Las composiciones pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y auxiliares de procesamiento. Los aceites de procesamiento de caucho tienen una denominación ASTM determinada y los aceites de procesamiento parafínicos, naftalénicos o aromáticos son todos adecuados para su utilización. Generalmente se emplean de 0 a 150 partes, más preferiblemente 0 a 100 partes y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de polímero completo. Auxiliares de procesamiento adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de zinc, (poli)alcoholes incluyendo glicoles, éteres de (poli)alcohol, que incluyen glicoléteres, (poli)ésteres, que incluyen (poli)glicoléteres y derivados de sales metálicas, especialmente de sal de metales del Grupo 1 o 2 o zinc, de los mismos.

Se sabe que los cauchos no hidrogenados, tales como los que comprenden formas polimerizadas de butadieno o isopreno, incluyendo copolímeros de bloques (denominados en lo sucesivo cauchos de dieno) tienen menor resistencia a la radiación UV, ozono y oxidación en comparación con la mayoría de los cauchos altamente saturados. En aplicaciones tales como los neumáticos elaborados a partir de composiciones que contienen concentraciones mayores de caucho basado en dieno, se conoce incorporar negro de humo para mejorar la estabilidad del caucho, junto con aditivos antiozono y antioxidantes. Los polímeros funcionalizados de la invención que poseen niveles extremadamente bajos de insaturación, encuentran aplicación particular como capa superficial protectora (revestida, coextruida o laminada) o una película resistente a la intemperie adherida a los artículos formados a partir de composiciones poliméricas convencionales modificadas por elastómeros diénicos.

Para aplicaciones de TPO, TPV y TPE convencionales, el negro de humo es el aditivo de elección para la absorción de la radiación UV y propiedades estabilizantes. Los ejemplos representativos de negros de humo incluyen ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 y N991. Estos negros de humo tienen absorciones de yodo que varían de 9 a 145 g/kg y volúmenes de poro medios que varían de 10 a 150 cm³/100 g. De manera general, se emplean negros de humo de un tamaño de partícula menor, hasta el punto permitido por las consideraciones de coste.

Polímeros adecuados para mezclar con los polímeros basados en propileno funcionalizados de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Polímeros ilustrativos para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificado por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno (PE), incluyendo polietileno de baja densidad (LPDE) de radicales libres, de alta presión, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de reactores múltiples (en mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575, y 6.448.341, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, copolímeros de bloque de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo polímeros disponibles con la marca registrada VERSIFY™ disponibles en The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible en Exxon Mobil, también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden los interpolímeros funcionalizados.

Polímeros adicionales para mezclar incluyen, pero no se limitan a, poliamidas, poliésteres, policarbonato, otros termoplásticos de ingeniería, poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), y productos naturales, tales como celulosa y fibras de lana. Las poliamidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, poliamidas alifáticas, tales como policaprolactama (nailon 6), poli(hexametilenadipamida) (nailon 6,6), poli(hexametilensebacamida); y poliamidas aromáticas (o poliaramidas). Los poliésteres adecuados incluyen, pero no se limitan a, poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT). Sistemas termoendurecibles

tales como epoxis, poliésteres insaturados y similares, pueden tener los polímeros multibloques funcionalizados mezclados en ellos antes de curar o durante el curado del sistema termoendurecible.

5 En una realización, la invención proporciona composiciones termoplásticas, que comprenden un polímero termoplástico matriz, especialmente una poliamida, poliéster o una poliolefina, tal como polipropileno, y una fase dispersa, que contiene una morfología núcleo-corteza o núcleo-corteza múltiple. Comprendiendo la vaina un interpolímero multibloques funcionalizado acorde con la invención, y comprendiendo el núcleo el interpolímero multibloques no funcionalizado y/o otros tipos de poliolefinas.

10 El polímero basado en propileno funcionalizado también puede formar partículas de tipo núcleo interno-corteza que tienen bloques duros cristalinos o semicristalinos en la forma de un núcleo," rodeado por bloques blandos o elastoméricos, que forman una corteza alrededor de los dominios ocultos del polímero duro. Estas partículas pueden ser formadas y dispersadas dentro del polímero matriz por las fuerzas causadas durante la composición o mezcla en estado fundido.

15 Estas morfologías núcleo-corteza o núcleo-corteza múltiple deseadas pueden resultar de, o ser potenciadas por, interacciones químicas entre el resto funcionalizado del polímero basado en propileno y la resina matriz. Estas interacciones químicas pueden dar como resultado enlaces covalentes o asociaciones no covalentes. Por ejemplo, los injertos de anhídrido maleico pueden formar enlaces amida con aminas terminales de una poliamida, o formar enlaces éster con hidroxilos terminales de un poliéster. Las interacciones químicas también pueden surgir de asociaciones potenciadas entre los grupos funcionales del polímero basado en propileno funcionalizado y restos químicos en el polímero matriz. Tales asociaciones incluyen, pero no se limitan a, interacciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrófilas e interacciones hidrófobas.

20 Mezclas adicionales incluyen mezclas de poliolefinas termoplásticas, mezclas de elastómeros termoplásticos, vulcanizados termoplásticos y mezclas de polímeros estirénicos. Las mezclas de poliolefinas termoplásticas y vulcanizados termoplásticos se pueden preparar combinando el polímero basado en propileno funcionalizado, incluyendo derivados insaturados del mismo, con un caucho opcional, incluyendo copolímeros de bloques convencionales, especialmente un copolímero de bloques SBS, y opcionalmente, un agente de reticulación o vulcanizante. Las mezclas de poliolefinas termoplásticas se preparan generalmente mezclando el polímero basado en propileno funcionalizado con una poliolefina, y opcionalmente un agente de reticulación o vulcanizante. Las mezclas anteriores se pueden usar para formar un objeto moldeado y opcionalmente reticular el artículo moldeado resultante. Un procedimiento similar, usando diferentes componentes, se ha descrito previamente en la patente de EE.UU. 6.797.779. Los copolímeros de bloque convencionales adecuados poseen deseablemente una viscosidad Mooney (ML1+4 @ 100°C) en el intervalo de 10 a 135, más preferiblemente de 25 a 100, y lo más preferiblemente de 30 a 80. Las poliolefinas adecuadas incluyen polietileno lineal o de baja densidad, polipropileno (que incluye versiones atácticas, isotácticas, sindiotácticas y modificadas por impacto de los mismos) y poli(4-metil-1-penteno). Los polímeros estirénicos adecuados incluyen poliestireno, poliestireno modificado con caucho (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), SAN modificado con caucho (ABS o AES) y copolímeros de anhídrido maleico y estireno.

30 Las mezclas, descritas en la presente memoria, se pueden preparar mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura aproximadamente igual o superior a la temperatura de fusión de uno o de ambos componentes. Para algunos polímeros basados en propileno funcionalizados, esta temperatura puede estar por encima de 90°C, lo más generalmente por encima de 100°C, y lo más preferiblemente por encima de 110°C. Se puede emplear un equipo típico de mezcla o amasado de polímeros, capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y capaz de plastificar en estado fundido la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusores (tanto de un único husillo como de husillo doble), mezcladoras de Banbury, calandradoras y similares. La secuencia y método de mezcla pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de mezcladores por lotes Banbury y mezcladores continuos, tal como un mezclador de Banbury seguido por un molino mezclador seguido de un extrusor.

40 Las composiciones en mezcla pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y adyuvantes de procesamiento. Los aceites de procesamiento de caucho tienen una cierta denominación ASTM, y los aceites de procesamiento parafínicos, naftalénicos o aromáticos son todos adecuados para su utilización. Generalmente se emplean de 0 a 150 partes, más preferiblemente 0 a 100 partes y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de polímero completo. Auxiliares de procesamiento adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de zinc, (poli)alcoholes incluyendo glicoles, éteres de (poli)alcohol, que incluyen glicoléteres, (poli)ésteres, que incluyen (poli)glicoléteres y derivados de sales metálicas, especialmente de sal de metales del Grupo 1 o 2 o zinc, de los mismos.

55 Las composiciones, incluyendo mezclas termoplásticas acordes con la invención, también pueden contener agentes antiozono y antioxidantes que son conocidos por los expertos en la química de los cauchos. Los agentes antiozono pueden ser protectores físicos, tales como materiales cerosos que alcanzan la superficie y protegen esta parte del oxígeno o del ozono o pueden ser protectores químicos que reaccionan con el oxígeno o el ozono. Los protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol octilado butilado, di(metilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y dicitropentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos,

60

derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster y mezclas de los mismos. Algunas marcas registradas representativas de dichos productos son antioxidante Wingstay™ S, antioxidante Polystay™ 100, antioxidante Polystay™ 100 AZ, antioxidante Polystay™ 200, antioxidante Wingstay™ L, antioxidante Wingstay™ LHLS, antioxidante Wingstay™ K, antioxidante Wingstay™ 29, antioxidante Wingstay™ SN-1 y antioxidantes Irganox™. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y agentes antiozono usados serán preferiblemente que no den color y sean no migratorios.

Para proporcionar estabilidad adicional frente a la radiación UV, también pueden usarse estabilizantes, frente a la luz, de aminas impedidas (HALS) y absorbentes de UV. Los ejemplos adecuados incluyen Tinuvin™ 123, Tinuvin™ 144, Tinuvin™ 622, Tinuvin™ 765, Tinuvin™ 770 y Tinuvin™ 780, disponibles en Ciba Specialty Chemicals, y Chemisorb™ T944, disponible en Cytex Plastics, Houston TX, Estados Unidos. Se puede incluir adicionalmente un ácido de Lewis con un compuesto HALS para conseguir una calidad superficial superior, como se describe en la patente de EE.UU. 6.051.681.

Para algunas composiciones, se puede emplear un proceso de mezcla convencional para dispersar previamente los antioxidantes, antiozonantes, negro de carbono, absorbentes UV y/o estabilizantes a la luz, para formar un lote maestro y posteriormente para formar mezclas de polímero a partir del mismo.

Los agentes de reticulación adecuados (también denominados agentes de curado o de vulcanización) para su uso en la presente memoria incluyen compuestos basados en azufre, base de peróxido o base fenólica. Ejemplos de los materiales anteriores se encuentran en la técnica, que incluidos en las patentes de EE.UU.: 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 y 5.248.729.

Cuando se emplean agentes de curado basado en azufre, también pueden usarse aceleradores y activadores del curado. Los acelerantes se usan para controlar el tiempo y/o temperatura requeridos para la vulcanización dinámica y para mejorar las propiedades del artículo reticulado resultante. En una realización se usa un único acelerador o acelerador primario. El(los) acelerador(es) primario(s) puede(n) usarse en cantidades totales que oscilan de 0,5 a 4, preferiblemente de 0,8 a 1,5 phr, en base al peso total de la composición. En otra realización, se podrían usar combinaciones de un acelerador primario y uno secundario, usándose el acelerador secundario en cantidades menores, tales como de 0,05 a 3 ppc, a fin de activar y de mejorar las propiedades del artículo curado. Las combinaciones de aceleradores generalmente producen artículos que tienen propiedades que son algo mejores que las producidas mediante el uso de un único acelerador. Además, se pueden usar aceleradores de acción retardada que no son afectados por las temperaturas de procesamiento normales y además producen un envejecimiento satisfactorio a las temperaturas de vulcanización ordinarias. También pueden usarse retardantes de la vulcanización.

Tipos adecuados de aceleradores que pueden usarse en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiouramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es preferiblemente un compuesto de guanidina, ditiocarbamato o tiourama. También se pueden usar algunos auxiliares de procesamiento y activadores de curado, tales como ácido esteárico y ZnO. Cuando se usan agentes de curado basado en peróxido, pueden usarse co-activadores o co-agentes en combinación con ellos. Los co-agentes adecuados incluyen triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC), entre otros. El uso de reticuladores de peróxido y co-agentes opcionales, usados para vulcanización dinámica parcial o completa, se conoce en la técnica, y se describe por ejemplo en la publicación "Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, No 3, Julio-Agosto de 2001.

Cuando la composición que contiene el polímero basado en propileno funcionalizado está al menos parcialmente reticulada, el grado de reticulación se puede medir disolviendo la composición en un disolvente durante un tiempo especificado, y calculando el porcentaje de gel o de componente no extraíble. El porcentaje de gel generalmente aumenta al aumentar los niveles de reticulación. Para artículos curados según la invención, el contenido de gel en porcentaje está deseablemente en el intervalo de 5 a 100 por ciento.

Los polímeros basados en propileno funcionalizados de la invención, así como mezclas de los mismos, pueden poseer una procesabilidad mejorada en comparación con las composiciones de la técnica anterior debido a una menor viscosidad en estado fundido. Por tanto, la composición o mezcla también puede formar una apariencia superficial mejorada, especialmente cuando se forma en un artículo moldeado o extruido. Al mismo tiempo, las presentes composiciones y mezclas de las mismas pueden poseer también propiedades de resistencia en estado fundido mejoradas, permitiendo de este modo que los presentes copolímeros multibloques funcionalizados y mezclas de los mismos, especialmente las mezclas de TPO, sean empleados de manera útil en aplicaciones de espumas y conformación térmica en las que la resistencia en estado fundido sea en ese momento inadecuada.

Las composiciones termoplásticas y composiciones termoendurecibles, que contengan cada una polímero(s) con base en propileno funcionalizado(s), acordes con la invención, también pueden contener cargas orgánicas o inorgánicas, u otros aditivos, tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo nailon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, copos o partículas, silicatos en capas expansibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos,

filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluyendo nanotubos, wolastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o titanias. También se pueden emplear agentes de acoplamiento basado en silano u otros agentes de acoplamiento para una mejor unión de la carga.

- 5 Las composiciones termoplásticas de esta invención, incluyendo las mezclas anteriores, se pueden procesar por técnicas de moldeo convencionales, tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, conformado térmico, moldeo por colado, sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado y otras técnicas. Pueden producirse películas, incluyendo películas multicapa, mediante procedimientos de colado o ensanchado, incluyendo procedimientos de soplado de película.

DEFINICIONES

- 10 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria serán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Además, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A no ser que se indique lo contrario, o resulte implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

- 15 El término "que comprende", y los derivados del mismo, no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "comprende" pueden incluir cualquier otro aditivo, adyuvante o compuesto, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

- 20 Los términos "polímero basado en propileno funcionalizado", o "interpolímero de propileno/ α -olefina funcionalizado", y "interpolímero de propileno/etileno funcionalizado", y términos similares, como se emplean en la presente memoria, se refieren al producto de reacción de un polímero base con uno o más compuestos, tales como un agente de injerto, peróxido y co-agente.

- 25 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," como se usan en esta memoria, quieren decir una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Dicha mezcla puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas por espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

- 30 El término "composición," como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 35 El término "polímero," como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, bien del mismo tipo o bien de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, empleado normalmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero y el término interpolímero como se define a continuación. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativas de interpolímeros como se describe posteriormente.

- 40 La terminología "interpolímero," como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. La terminología genérica interpolímero incluye así copolímeros, empleada normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero basado en etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más que 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de polímero), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

- 45 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende más que 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de interpolímero) y al menos una α -olefina polimerizada.

El término "polímero basado en propileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende más que 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total de polímero), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

El término "interpolímero de propileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende más que 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total de interpolímero) y al menos una α -olefina polimerizada.

- 5 El término "interpolímero de propileno/etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende más que 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total de interpolímero), monómero de etileno polimerizado (segundo monómero predominante), y, opcionalmente, al menos una α -olefina polimerizada.

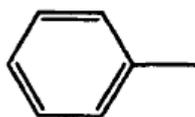
El término "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto del carbono o el hidrógeno. Los heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

- 10 Los términos "hidrocarbilo" y "hidrocarbonado" se refiere a sustituyentes monovalentes que contienen solamente átomos de hidrógeno y de carbono, que incluyen especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcadieno, cicloalqueno, cicloalcadieno, arilo y alquinilo. "Hidrocarbilo sustituido" e "hidrocarbonado sustituido" se refieren a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilo. Los términos
- 15 "hidrocarbilo que contiene heteroátomo", "heterohidrocarbilo" y términos similares se refieren a grupos en los que al menos un átomo distinto del hidrógeno o el carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno.

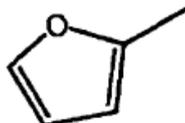
- Como se emplea en la presente memoria, el término "aromático" se refiere a un sistema poliatómico, cíclico, de anillos conjugados que contiene $(4\delta+2)$ electrones- π , donde δ es un número entero mayor que o igual a 1. El
- 20 término "condensado", como se emplea en la presente memoria con respecto a un sistema anular que contiene dos o más anillos cíclicos, poliatómicos, significa que con respecto al menos a dos anillos del mismo, al menos un par de átomos adyacentes está incluido en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un único anillo aromático o anillos aromáticos múltiples que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los ejemplos de
- 25 anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

- "Arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno, unidos a cualquier átomo de carbono, están reemplazados por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, alquilhalógenos (p. ej., CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarburos cíclicos tanto saturados como insaturados que estén
- 30 condensados con el (los) anillo(s) aromático(s), enlazados covalentemente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo de enlace común puede ser también un carbonilo como en benzofenona, u oxígeno como en difeniléter o nitrógeno como en difenilamina.

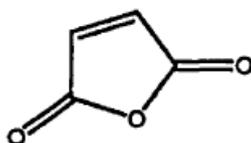
El término fenilo se refiere a la siguiente estructura:



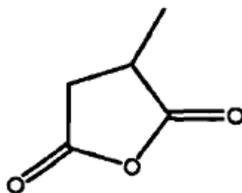
- 35 El término furilo se refiere a la siguiente estructura:



El término anhídrido maleico se refiere a la siguiente estructura:



El término "anhídrido maleico injertado" se refiere a una estructura unida a la cadena principal de un polímero, y que contiene al menos un resto químico como los mostrados a continuación, y pueden incluir derivados hidrolizados y otras estructuras relacionadas:



5 METODOS DE ENSAYO

La densidad se determina de acuerdo con el procedimiento de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM) ASTM D792-00, Método B.

La velocidad de flujo en fusión (MFR) en g/10 min para polímeros basados en propileno se mide usando ASTM D-1238-04 condición 230°C/2,16 kg. El índice de fusión (I2) en g/10 min para polímeros basados en propileno se mide usando ASTM D-1238-04, Condición 190°C/2,16 kg.

El porcentaje en peso de anhídrido maleico injertado se determina a través de titración en los productos que se han disuelto en xileno en ebullición y han vuelto a precipitar en acetona para eliminar el anhídrido maleico no injertado. El procedimiento básico de titración se describe en la patente de EE.UU. 6.6884.850.

EJEMPLOS

15 A. Materiales

Purificación de anhídrido maleico. El anhídrido maleico (MAH), suministrado por Aldrich Chemical, fue sublimado a vacío a aproximadamente 95°C. El producto sublimado es mantenido en una atmósfera de nitrógeno, antes de la adición a la reacción de maleación.

20 Todos los demás materiales se usaron como se recibieron del proveedor. VERSIFY™ PP2000.01, densidad de aproximadamente 0,87-0,89 g/cm³, velocidad de flujo en fusión (MFR) = 1,6-2,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg), copolímero de propileno/etileno (disponible en The Dow Chemical Company); ENGAGE™ 8200, densidad = 0,867-0,873 g/cm³, índice en fusión (I2) = 4-6 g/10 min (190°C, 2,16 kg) copolímero de etileno/octeno (disponible en The Dow Chemical Company); 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 95,2% (Aldrich/ATOFINA, LUPEROX™ 101); 1,1-difeniletileno (Aldrich); ácido furilacrílico (Aldrich); indol (Aldrich); ácido indolacrílico (Aldrich); α-metilestireno (Aldrich); trans-estilbeno (Aldrich); N-vinilcaprolactama (Aldrich); 9-vinilcarbazol (Aldrich); estearato de 4-(viniloxi)butilo (Aldrich); 1-vinil-2-pirrolidinona (también llamada N-vinilpirrolidinona) (Aldrich).

B. Reacciones de injerto en VERSIFY™ PP2000.01 - Procedimiento representativo

30 El interpolímero de propileno fue funcionalizado en un mezclador Haake Rheomix 600p, equipado con rotores de rodillos y un ariete neumático. Las tres zonas del mezclador se calentaron hasta 170°C, y el torque se puso a cero a 50 rpm. Se añadió VERSIFY™ PP2000.01 (45,0 gramos, 1,07 moles de propileno) al mezclador a 10 rpm, y la velocidad del mezclador fue aumentada por etapas a lo largo de dos minutos hasta 50 rpm. El polímero se hizo más fluido durante un minuto, y después se añadió anhídrido maleico. La mezcla resultante se hizo más fluida durante dos minutos, y después se añadió el co-agente designado. La mezcla resultante se mezcló durante un minuto, y después se inyectó el peróxido, LUPEROX™ 101, por medio de una jeringuilla pesada. El material resultante se mezcló durante 12,5 minutos adicionales, y después se retiró del mezclador. Se midió la velocidad de flujo en fusión (MFR, 230°C, 2,16 kg) sobre el material según se retiró del mezclador. Las velocidades de flujo en fusión (MFR) en los productos, según se retiraban del Haake Rheomix, se usaron como indicador del éxito del co-agente en detener o reducir la degradación del polímero.

40 Para las muestras de control, donde no se añadió anhídrido maleico a la resina, pero se añadieron co-agente y peróxido, se siguieron los mismos tiempos de mezcla, con el co-agente y peróxido añadidos al mismo tiempo en la secuencia de reacción, como se describe anteriormente.

45 El polímero injertado se tituló para determinar la cantidad de anhídrido maleico injertado. Antes de la titulación, cada muestra de polímero injertado se disolvió y reprecipitó para retirar el anhídrido maleico sin injertar. La muestra (3 gramos) se disolvió en aproximadamente 70 ml de xilenos en ebullición, y la muestra disuelta se precipitó en aproximadamente 250 ml de acetona agitada. El producto fibroso se recogió por filtración, se enjuagó, se remojó en acetona fresca, y se secó a peso constante, en una estufa de vacío a aproximadamente 50°C. El rendimiento recuperado fue 2,5-2,8 gramos.

5 La Tabla 3 proporciona los resultados para un experimento de control, donde no estaba presente ningún co-agente en la maleación del copolímero de propileno/etileno (PP2000.01) por LUPEROX™. Las Tablas 4-13 describen las cantidades y tipos de co-agentes usados en los experimentos de injerto con MAH. Los parámetros % "en moles de co-agente," "mmol R•/100g," y % en peso de MAH," en las tablas a continuación se basan todos en la carga de 45,0 gramos del copolímero de propileno/etileno. El parámetro "mmol R•/100g" se refiere al rendimiento teórico de los radicales libres generados por el peróxido por 100 g de copolímero de propileno/etileno cargado a la reacción. El parámetro mmol R• se refiere a la cantidad teórica total de radicales libres generados por el peróxido en el experimento.

Tabla 3: Control - Sin co-agente

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (g, mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
NINGUNO	0	0,1193 (3,4, 1,55)	3,0 (1,39, 14,2)	--	0,6	100

10

Tabla 4: 1-Vinil-2-pirrolidinona como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,1748 (0,14, 1,57)	0,1190 (3,3, 1,56)	ninguna	No aplicable	-	>100
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,3486 (0,29, 3,14)	0,2307 (6,6, 3,02)	ninguna	No aplicable	544 (1,2)	>100
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,0885 (0,07, 0,77)	0,1171 (3,3, 1,54)	3,0 (14,2)	0,32	2,1	20,1
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,1719 (0,14, 1,55)	0,1174 (3,3, 1,54)	1,0 (4,6)	0,38	2,7	17,9
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,1716 (0,14, 1,54)	0,1162 (3,3, 1,52)	2,0 (9,4)	0,45	4,4	7,5
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,1707 (0,14, 1,54)	0,1196 (3,3, 1,57)	3,0 (14,2)	0,35	3,7	9,0
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,2559 (0,21, 2,03)	0,1234 (3,3, 1,62)	3,0 (14,2)	0,25	4,1	8,4
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,3362 (0,28, 3,03)	0,1144 (3,3, 1,50)	3,0 (14,2)	0,30	5,0	6,4
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,3316 (0,28, 2,98)	0,2274 (6,6, 2,98)	3,0 (14,2)	0,45	2,2	15,0
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,6555 (0,56, 5,90)	0,2299 (6,6, 3,01)	3,0 (14,2)	0,42	4,1	5,9

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,3165 (0,29, 2,85)	0,2294 (6,6, 3,01)	6,0 (28,3)	0,34	3,7	8,1
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,5028 (0,42, 4,52)	0,3424 (9,9, 4,49)	3,0 (14,2)	0,75	1,9	22,1
1-Vinil-2-pirrolidinona	0,7471 (0,63, 6,72)	0,3423 (9,9,4,49)	3,0 (14,2)	0,61	3,5	9,2
1-Vinil-2-pirrolidinona	1,0041 (0,84, 9,04)	0,3408 (9,9,4,47)	3,0 (14,2)	0,69	8,0	1,9

Tabla 5: Estearato de 4-(viniloxi)butilo como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque Nm	MFR, g/10 min
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,582 (0,14, 1,52)	0,1119 (3,3, 1,48)	ninguna	No aplicable	1,1	>100
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	1,171 (0,29,3,06)	0,2401 (6,6,3,15)	ninguna	No aplicable	0,5	>100
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,291 (0,07, 0,76)	0,1198 (3,3, 1,57)	3,0 (14,2)	--	544 (1,2)	38,7
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,455 (0,11, 1,19)	0,1169 (3,3, 1,53)	3,0 (14,2)	0,44	2,2	22,2
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,581 (0,14, 1,52)	0,1152 (3,3, 1,51)	3,0 (14,2)	--	2,2	28,0
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,582 (0,14, 1,52)	0,1137 (3,3, 1,49)	3,0 (14,2)	231 (0,51)	2,7	16,3
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,872 (0,21, 2,28)	0,1181 (3,3, 1,55)	3,0 (14,2)	--	1,7	25,8
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	0,910 (0,22, 2,38)	0,2347 (6,6, 3,08)	6,0 (28,3)	0,66	1,5	32,4
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	1,17 (0,29, 3,06)	0,2293 (6,6, 3,01)	3,0 (14,2)	0,80	1,5	>100
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	1,170 (0,29, 3,06)	0,2297 (6,6, 3,01)	6,0 (28,3)	--	1,6	44,8

Tabla 6: N-Vinilcaprolactama como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R.)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
N-Vinil-caprolactama	0,212 (0,14, 1,52)	0,1129 (3,3, 1,48)	Ninguno	No aplicable	0,0	>100 (NM)
N-Vinil-caprolactama	0,426 (0,29, 3,06)	0,2285 (6,6, 3,00)	Ninguno	No aplicable	0,0	>100 (NM)
N-Vinil-caprolactama	0,212 (0,14, 1,52)	0,1153 (3,3, 1,51)	3,0 (14,2)	0,22	,542 (3,4)	8,5
N-Vinil-caprolactama	0,318 (0,21, 2,28)	0,1160 (3,3, 1,54)	3,0 (14,2)	0,22	4,6	7,7
N-Vinil-caprolactama	0,424 (0,28, 3,05)	0,1189 (3,3, 1,56)	3,0 (14,2)	0,22	5,3	6,1
N-Vinil-caprolactama	0,418 (0,28, 3,00)	0,2306 (6,6, 3,02)	3,0 (14,2)	0,29	4,1	6,1
N-Vinil-caprolactama	0,836 (0,56, 6,01)	0,2278 (6,6, 2,99)	3,0 (14,2)	0,29	5,7	3,0
N-Vinil-caprolactama	0,426 (0,29, 3,06)	0,2282 (6,6, 2,99)	6,0 (28,3)	0,48	1,9	12,3
N-Vinil-caprolactama	0,627 (0,42, 4,50)	0,3418 (9,9, 4,48)	3,0 (14,2)	0,49	1,905 (4,2)	6,8
NM = No medible ^e						

5 Tabla 7: N-Vinilcarbazol como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
N-Vinil-carbazol	0,294 (0,14, 1,52)	0,1198 (3,3, 1,57)	Ninguno	No aplicable	1,2	>100 (NM)
N-Vinil-carbazol	0,591 (0,29, 3,06)	0,2327 (6,6, 3,05)	Ninguno	No aplicable	0,8	>100 (NM)
N-Vinil-carbazol	0,294 (0,14, 1,52)	0,1132 (3,3, 1,48)	3,0 (14,2)	0,29	2,2	15,2

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
N-Vinil-carbazol	0,591 (0,29, 3,06)	0,2308 (6,6, 3,02)	6,0 (28,3)	0,59	1,1	26,5
NM = No medible						

1. Co-agentes donadores dobles

5 Las moléculas insaturadas sustituidas con dos grupos donadores en las posiciones 1,2 del doble enlace ofrecen algo de estabilización por resonancia, lo que debe dar como resultado menos degradación del polipropileno. Dos ejemplos de tales co-agentes donadores dobles son el trans-estilbeno y el 1,1-difeniletileno. Las Tablas 8 y 9 muestran la capacidad de estas moléculas de permitir el injerto de MAH, a la vez de reducir la degradación del polímero.

Otra molécula donadora doble es el 2-estiril-N-metilpirrol (A). Se preparó con 85% de pureza mediante el proceso descrito en W. Hinz, R. Alan Jones, y T. Anderson, Synthesis, 1986, 8, 620-623.

10 En una reacción de injerto de control en el copolímero de propileno/etileno, usando aproximadamente 3 mmoles de 2-estiril-N-metilpirrol (corregido como contaminante) y 3 mmoles de radicales, y sin anhídrido maleico, se produjo la degradación total del polímero, como indicaba un MFR no medible como se muestra en la Tabla 10. En otro experimento usando 3 % en peso de anhídrido maleico con los 3 mmoles de coagente y radicales, resultó un MFR de 16, con un nivel de injerto MAH de 0,41 % en peso. Este resultado es muy similar a los resultados encontrados con 1-vinilpirrolidinona como co-agente.

15

Tabla 8: Trans-estilbeno como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
trans-estilbeno	0,274 (0,14, 1,52)	0,1176 (3,3, 1,54)	Ninguno	No aplicable	0,6	>100 (NM)
trans-estilbeno	0,552 (0,29, 3,06)	0,2313 (6,6, 3,03)	Ninguno	No aplicable	0,6	>100 (NM)
trans-estilbeno	0,274 (0,14, 1,52)	0,1185 (3,3, 1,55)	3,0 (14,2)	0,46	1,0	35,3
trans-estilbeno	0,552 (0,29, 3,06)	0,2400 (6,6, 3,14)	6,0 (28,3)	0,59	1,5	24,2
NM = No medible						

Tabla 9: 1,1-Difeniletileno como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
1,1-difenil-etileno	0,5517 (0,29, 3,06)	0,2337 (6,6, 3,06)	Ninguno	No aplicable	2,4	14,7

Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
1,1-difenil-etileno	0,2685 (0,14, 1,49)	0,1159 (3,3, 1,52)	3,0 (14,2)	0,26	2,7	5,4
1,1-difenil-etileno	0,5496 (0,29, 3,05)	0,2309 (6,6, 3,03)	3,0 (14,2)	0,29	2,8	4,8

Tabla 10: Estiril-N-metilpirrol como co-agente en el injerto con anhídrido maleico sobre copolímero de propileno/etileno

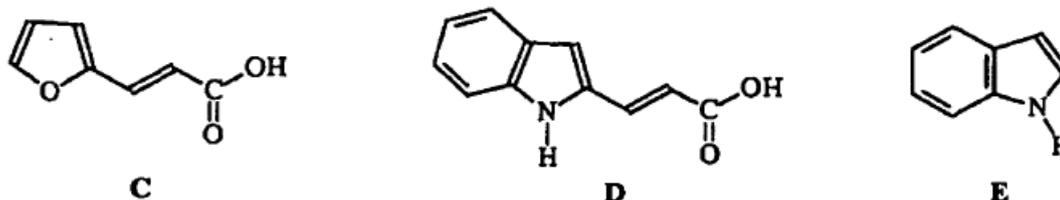
Co-agente	Co-agente, g (% en moles, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R.)	% en peso de alimentación de MAH (mmol)	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR. g/10 min
Estiril-N-metilpirrol	1,2937@ (0,28, 3,00)	0,2244 (6,6, 2,94)	Ninguno	No aplicable	1,6	>150 NM
Estiril-N-metilpirrol	1,2874@ (0,28, 2,99)	0,2269 (6,6, 2,97)	3,0 (14,2)	0,41	3,5	15,6

disolución al 50% en peso en xileno, 85% de pureza

NM = No ^{Medible}

5 2. Coagentes funcionales

Un coagente/agente de injerto funcional tiene la capacidad de estabilizar el macrorradical PP, y contiene una funcionalidad polar adicional, como ácido carboxílico, amina, anhídrido y similares. Tal coagente elimina la necesidad de un tercer componente, como anhídrido maleico. Tres ejemplos de tales coagentes son ácido 3-(2-furil)acrílico (C), ácido trans-3-indoleacrílico (D), e indol (E) que se muestran a continuación.



10

Los resultados del injerto usando estos coagentes se resumen en las Tablas 11 y 12.

Tabla 11: Ácido furilacrílico y ácido indolacrílico como coagente funcional de injerto en el copolímero de propileno/etileno

Coagente	Coagente g (mol%, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol R•/100g, mmol R•)	% en peso de alimentación de MAH	% en peso de injerto de MAH equivalente	Torque, Nm	MFR, g/10 min
Ácido furilacrílico	0,424 (0,29,3,07)	0,1154 (3,3, 1,51)	ninguno	0,21	6,4	3,2
Ácido indolacrílico	0,575 (0,29, 3,07)	0,1156 (3,3, 1,52)	ninguno	0,26+0,24"	3,9	6,7

Tabla 12: Indol como coagente en injerto de anhídrido maleico en el copolímero de propileno/etileno

Coagente	Coagente, g (mol%, mmol)	LUPEROX 101, g (mmol) R·/100g, mmol R·)	% en peso de alimentación de MAH	% en peso de injerto de MAH	Torque, Nm	MFR, g/10 min
Indol	1,66 (1,33, 14,2)	0,1139 (3,3, 1,49)	ninguno	no aplicable	2,4	14,1
Indol	0,274 (0,22, 2,34)	0,2354 (6,6, 3,09)	6,0	0,42	2,3	20,2

4) Coagentes seleccionados

- 5 Se evaluaron los coagentes seleccionados con cantidades estequiométricas de coagentes y radicales, a 1,5 y 3,0 mmol, en presencia de 3,0 % en peso de anhídrido maleico en 45,0 gramos de copolímero de propileno/etileno, con resultados resumidos en la Tabla 13.

Tabla 13: Copolímero de propileno/etileno hecho reaccionar con 3,0% en peso de anhídrido maleico, 1,5 y 3,0 mmoles de equivalentes estequiométricos de diversos radicales de coagentes comerciales y LUPEROX™ 101

Coagente	mmol R·	% en peso injertado de MAH	MFR (g/10 min)
Estearato de 4-(viniloxi)butilo	1,5	0,51	16
	3,0	0,80	>100
N-vinilpirrolidinona	1,5	0,35	9
	3,0	0,45	15
N-vinilcaprolactama	1,5	0,22	9
	3,0	0,29	6
9-vinilcarbazol	1,5	0,29	15
	3,0	0,59	27
trans-estilbeno	1,5	0,46	35
	3,0	0,59	24
α -metiestireno	1,5	0,47	9
	3,0	0,53	21
1,1-difeniletileno	1,5	0,26	5
	3,0	0,29	5

- 10 Los resultados proporcionan una clara indicación de un efecto sinérgico del co-agente y anhídrido maleico para reducir la degradación del polímero, indicada por la MFR. Estos resultados indican que la presencia de MAH con el radical co-agente es necesaria para acortar la cadena del radical, y reducir la escisión del polímero. También se descubrió que un radical formado a partir de un coagente, como N-vinilpirrolidinona (NVP), es suficientemente reactivo para abstraer el hidrógeno terciario en el polipropileno, y degradar el polipropileno.
- 15 Sin embargo, cuando está presente MAH, además de la NVP, el radical de NVP puede añadirse al MAH, que es capaz de proceder a una etapa de desproporciónación, por ejemplo, bien por medio de la cadena principal del PP, o bien quizás por medio de la desproporciónación del radical succinilo.

