(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 574 520**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013** **E 13710273 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2855541**

(54) Título: **Procedimientos por radicales libres para preparar polímeros basados en etileno usando fenoles alquilados**

(30) Prioridad:

01.06.2012 US 201261654141 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

EWART, SEAN W.;
KARJALA, TERESA P.;
ZOGG, MICHAEL J. y
MUNJAL, SARAT

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 574 520 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

Procedimientos por radicales libres para preparar polímeros basados en etileno usando fenoles alquilados

Antecedentes

Se ha demostrado previamente que la adición de especies de alquilaluminio, incluyendo aluminoxanos, a una reacción de polietileno por radicales libres, a alta presión, puede ser beneficiosa en términos de activación catalítica molecular, y como depurador para especies polares. También se ha demostrado que especies de alquilaluminio, en un reactor de polietileno de alta presión, causan una transferencia catalítica de cadenas, reduciendo el peso molecular del polietileno (elevando el índice de fusión). Esto puede ser ventajoso para la producción de ciertos productos, pero también puede ser desventajoso en ciertas aplicaciones, tales como películas, dado que la producción de polímero de bajo peso molecular (MW, por sus siglas en inglés) puede perjudicar a las propiedades de la película. Más recientemente, se ha descubierto que, a temperaturas y concentraciones elevadas, estas especies de alquilaluminio pueden escindirse para formar radicales libres, conduciendo a reacciones fuera de control, de nuevo un efecto indeseable. Se han usado alquilaluminios en los reactores de polietileno de alta presión a temperaturas o concentraciones bajas para evitar la inestabilidad o los efectos de la transferencia de cadenas.

Por tanto, hay una necesidad de nuevas polimerizaciones por radicales libres para la producción de polímeros basados en etileno que reduzcan, o eliminen, tanto el efecto de transferencia de cadenas como la inestabilidad del alquilaluminio a altas temperaturas, sin dificultar la capacidad del alquilaluminio para eliminar impurezas polares o activar catalizadores moleculares.

J. Schellenberg, J. Macromol. Rapid Commun. 2005, 26, 1299-1303, describe una polimerización de estireno por coordinación, sindioespecífica, exenta de disolventes, en presencia de MAO, TIBA, y los productos de reacción de compuestos fenólicos impedidos estéricamente. Se describió que la presencia de tales productos de reacción aumentó la actividad de polimerización del sistema catalítico, y mejoró la estabilidad térmica de los polímeros producidos.

Turunen et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 4632-4635 (2006), describe el uso de un fenol impedido estéricamente para reducir la lixiviación catalítica del dicloruro de zirconoceno (Cp_2ZrCl_2) desde un soporte de sílice durante una polimerización de etileno. Busico et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12402-12403 describe la adición controlada de un fenol impedido estéricamente a disoluciones de MAO, como una manera de atrapar" trimetilaluminio (TMA) libre.

Carlini et. Al., Macromol. Rapid Commun. 2005, 26, 808-812, describe el uso de 2,6-di-terc-butilfenol en una polimerización de etileno, catalizada por un catalizador basado en bis(salicilaldiminato)-níquel(II), para reducir el contenido de trimetilaluminio libre. La solicitud de patente europea EP1650236A1 describe un sistema catalítico de metaloceno, preparado con un catalizador de metaloceno basado en hafnio y un agente de activación que comprende un aluminoxano y una base de Lewis impedida estéricamente.

Se describen procedimientos de polimerización y/o productos poliméricos adicionales en las siguientes referencias: Huff et al., Reaction of Polymeric Radicals with Organoaluminum Compounds, Journal of Polymer Science: Part A, 1963, 1, 1553-1572; Huff et al., The Reaction of Styryl Radicals with Organoaluminum Compounds, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4277-4281; Grotewold et al., Triethylaluminum as a Concentrate-Dependent Coinitiator and Chain-Transfer Agent of Free-Radical Polymerisation of Methyl Methacrylate in the Presence of Benzoquinone, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977, 15, 393-404; Milovskaya et al., Synthesis and Characteristics of Polystyryl Aluminum Derivatives and Their Reaction with Benzoyl Peroxide, Polymer, 1982, 23, 891-896; Gotz et al., Influence of Aluminum Alkyl Compounds on the High Pressure Polymerization of Ethylene with Ternary Metallocene-Based Catalysts. Investigation of Chain Transfer to Aluminum, Macromol. Mater. Eng., 2002, 287, 16-22; Gridnev et al., Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerizations, Chem. Rev., 2001, 101, 3611-3659; Mortimer, Chain Transfer in Ethylene Polymerisation. VII. Very Reactive and Depletable Transfer Agents, Journal of Polymer Science: Part A-1, 1972, 10, 163-168; Publicaciones Internacionales Nos. WO 2010/042390, 2011/019563, 1997/45465; solicitudes europeas Nos. EP 2256158A1, EP2256159A1; solicitud de EE.UU. Nº 12/701859; patente de EE.UU. 7.767.613; patente de EE.UU. 6.521.734; patente de EE.UU. 5.539.075; publicación de EE.UU. 2010/0108357.

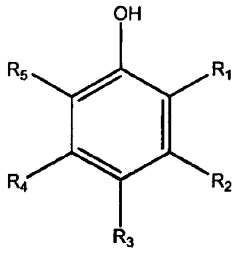
Sin embargo, las polimerizaciones discutidas anteriormente están dirigidas a polimerizaciones de coordinación, catalizadas por metaloceno y otros catalizadores de tipo coordinación, y típicamente se ejecutan a presiones bajas y temperaturas bajas. Estos procedimientos de polimerización a baja presión no tienen los mismos problemas de transferencia catalítica de cadenas y reacciones fuera de control por radicales libres asociados con las polimerizaciones por radicales libres. Como se discutió anteriormente, hay una necesidad de nuevas polimerizaciones por radicales libres para formar polímeros basados en etileno, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), que puedan ser ejecutadas en presencia de un compuesto de alquilaluminio, para los beneficios activadores y depuradores del compuesto de alquilaluminio, y que también reduzcan, o eliminen, los efectos de transferencia de cadenas e inestabilidad del compuesto de alquilaluminio, especialmente a temperaturas de polimerización más altas. Estas necesidades se han satisfecho por medio de la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno en presencia de al menos lo siguiente:

A) un agente de radicales libres;

B) un fenol alquilado seleccionado de Fórmula I:



(Fórmula I),

en donde R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un alquilo; y

C) un "compuesto que contiene un alquilo metálico" seleccionado del grupo que consiste en lo siguiente:

i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II","

ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III", y

iii) una combinación de i) y ii).

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un esquema de una polimerización por radicales libres que usa dos reactores, y que muestra las ubicaciones de adición del etileno, fenol, compuesto que contiene alquilo metálico, catalizador de coordinación y peróxido, y una ruta de etileno reciclado.

La Figura 2 representa la curva GPC del ejemplo comparativo "MMAO-9," junto con su deconvolución, en la que los picos de alto y bajo peso molecular fueron eliminados, junto con dos distribuciones de Flory usadas para estimar esta distribución de pesos moleculares deconvolucionada.

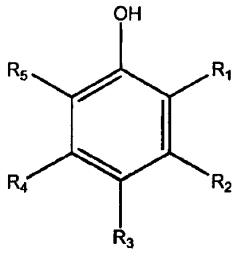
Descripción detallada

Se ha descubierto que la adición de un fenol alquilado, tal como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), a una polimerización por radicales libres, ejecutada en presencia de un compuesto que contiene un alquilo metálico, reduce, o elimina, tanto el efecto de transferencia de cadenas como la inestabilidad del compuesto que contiene un alquilo metálico, a temperaturas altas, sin dificultar la capacidad del compuesto que contiene un alquilo metálico de eliminar impurezas polares o activar catalizadores moleculares. Se ha descubierto también que la adición de un fenol alquilado permite el uso de los compuestos que contienen alquilo metálico a temperaturas de polimerización altas y a presiones de etileno altas.

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno en presencia de al menos lo siguiente:

A) un agente de radicales libres;

B) un fenol alquilado seleccionado de Fórmula I:



(Fórmula I),

en donde R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un alquilo; y

C) un "compuesto que contiene un alquilo metálico" seleccionado del grupo que consiste en los siguientes:

i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II","

ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III"," y

iii) una combinación de i) y ii).

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

En una realización, la polimerización tiene lugar a una presión de polimerización de al menos 97 MPa (14.000 psi).

En una realización, la presión de polimerización es mayor que, o igual a, 110 MPa (16.000 psi), o mayor que, o igual a, 138 MPa (20.000 psi).

En una realización, la presión de polimerización es de 110 MPa (16.000 psi) a 413 MPa (60.000 psi).

En una realización, la presión de polimerización es de 110 MPa (16.000 psi) a 276 MPa (40.000 psi).

En una realización, la temperatura de polimerización es de 140°C a 350°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 160°C a 325°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 180°C a 300°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es mayor que, o igual a, 180°C.

En una realización, el agente de radicales libres es un peróxido.

En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor. En una realización adicional, el reactor es un reactor tubular. En otra realización, el reactor es un reactor de autoclave.

En una realización, la polimerización tiene lugar en una combinación de al menos un reactor tubular y al menos un reactor de autoclave.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas anteriormente.

La invención también proporciona un polímero basado en etileno formado por un procedimiento de la invención. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un Mw(conv)/Mn(conv) de 2 a 20. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un Mw(conv)/Mn(conv) de 3 a 10. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un Mw(conv)/Mn(conv) de 3,0 a 7,0, además de 3,2 a 6,8, además de 3,4 a 6,6. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,900 a 0,970 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,940 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,05 a 100 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,15 a 50 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,2 a 70 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 1 a 30 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene ≥0,1 ramas de amilo (C5) por 1.000 átomos de carbono, determinado por 1H NMR. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene ≥0,3 ramas de amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por 1H NMR. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene ≥0,5 ramas de amilo por 1.000 átomos de carbono, determinado por 1H NMR. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno no comprende un dieno polimerizado.

En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

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

Un homopolímero de LDPE de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

La invención también proporciona un procedimiento para producir una composición polimérica basada en etileno, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:

1) polimerizar etileno en presencia de al menos un catalizador molecular, un agente de transferencia de cadenas de hidrocarburo, y un compuesto que contiene alquilo metálico seleccionado del grupo que consiste en los siguientes:

i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II","

ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III", o

iii) una combinación de i) y ii).

y a una presión de polimerización de al menos 97 MPa (14.000 psi), para formar un primer polímero basado en etileno; y

2) polimerizar un segundo polímero basado en etileno según el procedimiento de cualquiera de las realizaciones de procedimiento anteriores y realizaciones correspondientes descritas en la presente memoria.

En una realización, el primer polímero basado en etileno se polimeriza en presencia de un compuesto seleccionado de Fórmula I, descrito en la presente memoria.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

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

La invención también proporciona una composición que comprende el polímero basado en etileno formado por un procedimiento de la invención descrito en la presente memoria. En una realización adicional, la composición comprende uno o más aditivos. En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

La invención también proporciona una composición que comprende el polímero basado en etileno formado por un procedimiento de la invención descrito en la presente memoria. En una realización adicional, la composición comprende uno o más aditivos. En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. En una realización, el interpolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado, tiene una densidad de 0,890 a 0,960 g/cc, o de 0,900 a 0,940 g/cc (1 cc = 1 cm^3). En una realización adicional, la composición comprende de 10 a 50 por ciento en peso, o de 20 a 40 por ciento en peso, del polímero basado en etileno de la invención, en base al peso de la composición. En otra realización, la composición comprende de 10 a 50 por ciento en peso, o de 20 a 40 por ciento en peso, del primer y segundo polímeros basados en etileno de la invención, en base al peso de la composición.

En una realización, el polímero basado en etileno de la invención está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, en base al peso de la composición.

En una realización, el polímero basado en etileno de la invención está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, además de 15 a 40 por ciento, en base al peso de la composición.

En una realización, el primer y segundo polímeros basados en etileno de la invención están presentes, en suma, en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, en base al peso de la composición.

En una realización, el primer y segundo polímeros basados en etileno de la invención están presentes, en suma, en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso, además de 15 a 40 por ciento en peso, en base al peso de la composición.

En una realización, una composición de la invención comprende otro polímero basado en etileno. Otros polímeros basados en etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineal de Baja densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejorado ELITE (todas disponibles en The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad (d ≥ 0,96 g/cc), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955 g/cc), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y etileno acetato de vinilo (EVA).

En una realización, una composición de la invención comprende otro polímero basado en etileno que difiere en una o más propiedades, tales como densidad, índice de fusión, comonómero, contenido de comonómero, etc., de un polímero basado en etileno de la invención. Otros polímeros basados en etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineal de Baja densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejorado ELITE (todas disponibles en The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad (d ≥ 0,96 g/cc), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,955 g/cc), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y etileno acetato de vinilo (EVA).

En una realización, una composición de la invención comprende otro polímero basado en etileno que difiere en una o más propiedades, tales como densidad, índice de fusión, comonómero, contenido de comonómero, etc., del primer o segundo polímero basado en etileno de la composición polimérica basada en etileno. Otros polímeros basados en etileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, Resinas de Polietileno DOWLEX, Resinas de Polietileno Lineal de Baja densidad TUFLIN, Resinas de Polietileno Mejorado ELITE (todas disponibles en The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidad (d ≥ 0,96 g/cc), polietilenos de densidad media (densidad de 0,935 a 0,960 g/cc), polímeros EXCEED y polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), LDPE, y etileno acetato de vinilo (EVA).

En una realización, una composición de la invención comprende un polímero basado en propileno. Polímeros basados en propileno adecuados incluyen homopolímeros de polipropileno, interpolímeros de propileno/α-olefina, e interpolímeros de propileno/etileno.

Una composición de la invención puede comprender una cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

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

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

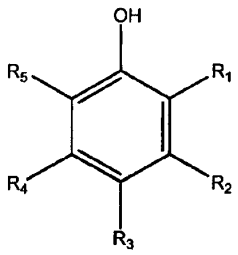
La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización adicional, el artículo es una película.

Un artículo de la invención puede comprender una cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Un artículo de la invención puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Fenoles alquilados

Un fenol alquilado se selecciona de compuestos de Fórmula I, mostrada a continuación:



(Fórmula I),

en donde R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un alquilo;

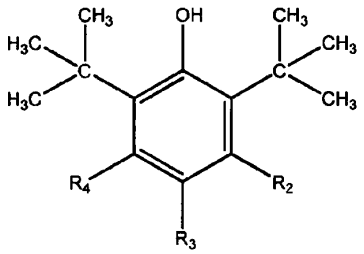
Un fenol alquilado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, para la Fórmula I, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, hidrógeno; o un alquilo C1-C20, además un alquilo C1-C10, y además un alquilo C1-C5.

En una realización, para la Fórmula I, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, un alquilo C1-C20, y además un alquilo C1-C10, y además un alquilo C1-C5.

En una realización, para la Fórmula I, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, un alquilo C3-C20, y además un alquilo C3-C10, y además un alquilo C3-C5; y cada uno de R2, R3 y R4 es, independientemente, un alquilo C1-C20, y además un alquilo C1-C10, y además un alquilo C1-C5.

En una realización, el fenol alquilado se selecciona de compuestos de Fórmula II, mostrada a continuación:



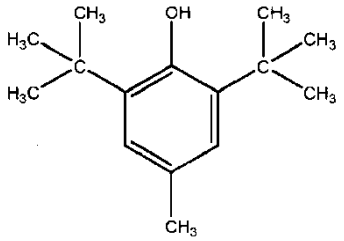
(Fórmula II),

en donde R2, R3, y R4 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un alquilo.

En una realización, para la Fórmula II, R2, R3 y R4 son cada uno, independientemente, hidrógeno; o un alquilo C1-C20, además un alquilo C1-C10, y además un alquilo C1-C5.

En una realización, para la Fórmula II, R2, R3, y R4 son cada uno, independientemente, un alquilo C1-C20, y además un alquilo C1-C10, y además un alquilo C1-C5.

En una realización, el fenol alquilado es 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, denominado también BHT y mostrado a continuación:



En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad menor que, o igual a, 1.000 ppm en moles, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad de mayor que cero a menos que, o igual a, 1.000 ppm en moles, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad > 0 ppm molares de metal, además ≥ 1 ppm molares de metal, y además ≥ 2 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad > 1 ppm molares de metal, además ≥ 3 ppm molares de metal, y además ≥ 5 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad ≤ 900 ppm molares, además ≤ 500 ppm molares, y además ≤ 100 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad ≤ 70 ppm molares, además ≤ 50 ppm molares, y además ≤ 30 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad ≤ 25 ppm molares, además ≤ 20 ppm molares, y además ≤ 15 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad de 1 a 1.000 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad de 2 a 500 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, el fenol alquilado está presente, en el procedimiento, en una cantidad de 10 a 100 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

En una realización, la relación molar de fenol alquilado a "compuesto que contiene alquilo metálico" es de mayor que cero a 2 equivalentes molares de metal añadidos al reactor. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, la relación molar de fenol alquilado a "compuesto que contiene alquilo metálico" es de 1 a 2 equivalentes molares de metal añadido al reactor. En una realización adicional, el metal es aluminio.

Un fenol alquilado se puede añadir al procedimiento de polimerización como se representa en el esquema de la Figura 1.

Un fenol alquilado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Compuesto que contiene alquilo metálico

Un "compuesto que contiene un alquilo metálico" se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II",

ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III", o

iii) una combinación de i) y ii).

Como se emplea en la presente memoria, el término "compuesto que contiene alquilo metálico" se refiere a un compuesto que contiene al menos un enlace alquilo-metal.

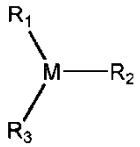
Como se emplea en la presente memoria, el término "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II" se refiere a un compuesto que contiene al menos un enlace alquilo-metal del Grupo II.

Como se emplea en la presente memoria, el término "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III" se refiere a un compuesto que contiene al menos un enlace alquilo-metal del Grupo III.

En una realización, el metal del "compuesto que contiene alquilo metálico" es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" comprende al menos un enlace Al-alquilo.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente:



(1),

en donde para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II o Grupo III, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; alcóxidos C1-C10 o alcóxidos C1-C5 o alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl; y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II o Grupo III, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II o Grupo III, y en donde R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona de Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo III, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos; alcóxidos o haluros, y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; alcóxidos C1-C10 o alcóxidos C1-C5 o alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl; y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo III, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos; En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

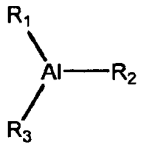
En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo III, y en donde R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona de Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl.

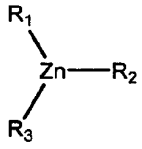
En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II, y en donde R_1 R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; alcóxidos C1-C10 o alcóxidos C1-C5 o alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl; y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II, y en donde R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos; En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 1, M es un metal del Grupo II, y en donde R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona de Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de los siguientes:



(2), o


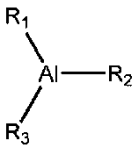
(3),

en donde para cada Compuesto 2 y 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; alcóxidos C1-C10 o alcóxidos C1-C5 o alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl; y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para cada Compuesto 2 y 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para cada Compuesto 2 y 3, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona de Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente:



(2),

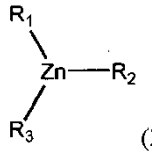
en donde para el Compuesto 2, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; alcóxidos C1-C10 o alcóxidos C1-C5 o alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl; y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una

realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 2, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 2, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona de Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente:



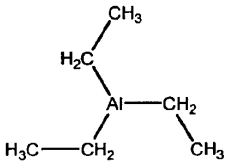
(3),

en donde para el Compuesto 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, alcóxidos o haluros, y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; alcóxidos C1-C10 o alcóxidos C1-C5 o alcóxidos C1-C3; o Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl; y al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un alquilo. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

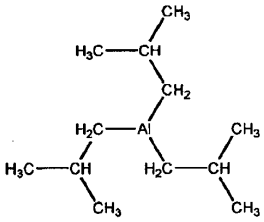
En una realización, para el Compuesto 3, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos. En una realización adicional, R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3.

En una realización, para el Compuesto 3, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos, y R_3 se selecciona de haluros. En una realización adicional, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilos C1-C10 o alquilos C1-C5 o alquilos C1-C3; y R_3 se selecciona de Cl, Br, F, I, o Cl, Br, o Cl.

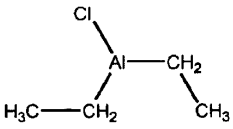
En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente:



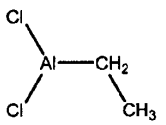
trietilaluminio,



triisobutilaluminio,

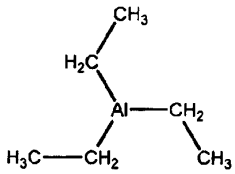


cloruro de dietilaluminio o

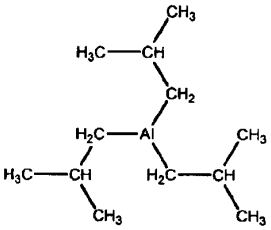


dicloruro de etilaluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente:



trietilaluminio, o



triisobutilaluminio

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente: aluminoxanos o alquilaluminoxanos. Los alquilaluminoxanos incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxanos e isobutilaluminoxanos.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente: MMAO (metilaluminoxano modificado), MMAO-3A, trietilaluminio, triisobutilaluminio, isobutilaluminoxano, o combinaciones de los mismos; o MMAO; o MMAO-3A.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" se selecciona de lo siguiente: MMAO, MMAO-3A, o isobutilaluminoxano, o combinaciones de los mismos; o MMAO; o MMAO-3A.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" comprende al menos un enlace Al-alquilo.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" es un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III". En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el metal del "compuesto que contiene alquilo metálico" es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad menor que, o igual a, 100 ppm en moles, en base a los moles totales de etileno añadido a la polimerización.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad de mayor que cero a menos que, o igual a, 100 ppm en moles de metal, en base a los moles totales de etileno añadido a la polimerización.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad > 0 ppm molares de metal, además ≥ 1 ppm molares de metal, y además ≥ 2 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadido a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad > 1 ppm molares de metal, además ≥ 3 ppm molares de metal, y además ≥ 5 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad ≤ 80 ppm molares de metal, además ≤ 70 ppm molares de metal, y además ≤ 60 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad ≤ 50 ppm molares de metal, además ≤ 40 ppm molares de metal, y además ≤ 30 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad ≤ 25 ppm molares de metal, además ≤ 20 ppm molares de metal, y además ≤ 15 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad de 1 a 100 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad de 2 a 50 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" está presente, en el procedimiento, en una cantidad de 5 a 20 ppm molares de metal, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización. En una realización adicional, el metal es aluminio.

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" es i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II".

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" es ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III".

En una realización, el "compuesto que contiene alquilo metálico" es una combinación de i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II", y ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III".

Un "compuesto que contiene alquilo metálico" puede comprender una cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Un "compuesto que contiene alquilo metálico" puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Procedimiento de polimerización

Para producir un polímero basado en etileno de la invención, se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres, de alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procedimientos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. El primer tipo es un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o monómero, o de ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo encamisado como un reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 metros. El comienzo de una zona de reacción para cada tipo de reactor es definido típicamente por la inyección lateral de cada iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadenas, comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Un procedimiento de alta presión se puede llevar a cabo en reactores de autoclave o tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

El etileno usado para la producción del polímero basado en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene retirando componentes polares de una corriente de reciclado en bucle, o usando una configuración de sistema de reacción tal que sólo se usa etileno fresco para preparar el polímero de la invención. No es típico que se requiera etileno purificado para preparar el polímero basado en etileno. En tales casos se puede usar etileno del bucle de reciclado.

En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

En otra realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero sin limitarse a, comonómeros de α-olefina, que normalmente tiene no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener 3 a 10 átomos de carbono, o pueden tener 4 a 8 átomos de carbono. Comonómeros de α-olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno.

Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos y colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes deslizantes, retardantes de fuego, auxiliares de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos que 10 por ciento (en peso combinado) de uno o más aditivos, en base al peso de la composición de la invención.

En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 y IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión.

Los auxiliares de procesamiento, tales como plastificantes, incluyen, pero no se limitan a, los ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado de petróleo, y resinas líquidas procedentes de materias primas de rosina o petróleo. Clases ilustrativas de aceites, útiles como auxiliares de procesamiento, incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tejas). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tejas).

Se pueden realizar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Polímeros adecuados para mezclar con el polímero de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Polímeros ilustrativos para mezclar incluyen polímeros basados en propileno (tanto polipropileno modificador del impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polímeros basados en etileno, que incluyen LDPE de radicales libres, a alta presión, LDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE en reactores múltiples (mezclas en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en la patente de EE.UU. 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado en impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros basados en etileno incluyen polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefinas, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.)), y también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden un polímero de la invención.

Aplicaciones

Los polímeros y composiciones de esta invención se pueden emplear en diversos procedimientos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen, pero no se limitan a, películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; revestimientos, tales como, por ejemplo, revestimientos por extrusión; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Un polímero o composición de la invención también es útil en otras aplicaciones de uso final directas. Se puede usar un polímero o composición de la invención para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en la extrusión de láminas para operaciones de formación de vacío, y en el conformado de artículos moldeados, incluyendo el uso de procedimientos de moldeo por inyección, moldeo por soplado o rotomoldeo. También se puede usar un polímero o composición de la invención en aplicaciones médicas, que incluyen las que requieren resistencia a alta temperatura, tales como las que requieren tratamiento en autoclave.

Oras aplicaciones adecuadas para los polímeros o composiciones de la invención incluyen, pero no se limitan a, películas, fibras; piezas moldeadas, juntas y perfiles; partes y perfiles interiores de automóviles; artículos de espuma (tanto de celdilla cerrada y abierta); modificadores del impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, y otros polímeros de olefinas; revestimientos para tapas; revestimiento de alambres y cables, y materiales para suelos. Los polímeros o composiciones de la invención se pueden usar en aplicaciones que requieren modificación y/o reticulación de polímeros (por ejemplo, véanse los documentos EP 2256158A1, EP 2256159A1, y WO 97/45465).

Definiciones

El término "polímero", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero de este modo engloba el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, con la comprensión de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación. Cantidades traza de impurezas pueden estar incorporadas en y/o dentro del polímero.

El término "interpolímero", como se emplea en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para hacer referencia a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más que dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (en base al peso del polímero) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero de etileno/α-olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (en base al peso del interpolímero) y al menos una α-olefina.

La expresión "copolímero de etileno/α-olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (en base al peso del copolímero) y una α-olefina, como únicos dos tipos de monómeros.

La expresión "polímero basado en propileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (en base al peso del polímero) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "catalizador molecular", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un catalizador que se puede definir por medio de una estructura molecular. Este término no incluye catalizadores de Ziegler Natta, que se pueden definir por medio de más de una estructura molecular.

El término "composición", como se emplea 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.

Las expresiones "mezcla" o "mezcla polimérica", como se emplean en esta memoria, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no (sin fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede o puede no ser de fases separadas. Una mezcla puede o puede no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, por mezcla o formulación en estado fundido de las resinas) o a nivel micro (por ejemplo, por formación simultánea en el mismo reactor).

No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se describe específicamente como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o de cualquier otro tipo, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se delimite o enumere específicamente.

Métodos de ensayo

Método de GPC convencional

Para medidas de cromatografía de permeación en gel (GPC), el sistema cromatográfico consistió en un Polymer Laboratories Modelo PL-220. La columna y compartimentos de carrusel fueron operados a 140°C. Se usaron tres "columnas Mixed-B de 10 µm (Polymer Laboratories, ahora Agilent)", con un disolvente de 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 g de polímero" en "50 ml de disolvente". El disolvente usado para preparar las muestras contenía "200 ppm" del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante cuatro horas a 150°C. El volumen de inyección fue 200 microlitros, y el caudal fue 1,0 ml/min. Los datos GPC se recogieron usando una caja de adquisición de datos DM 100 (Polymer Char Inc.).

La calibración del juego de columnas de GPC se realizó con patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha, adquiridos en Polymer Laboratories (ahora Agilent). Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno fueron convertidos en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación (1), en la que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316, y B es igual a 1,0. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron usando el programa informático "GPC One" de Polymer Char Inc..

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^{B} \qquad (1)$$

Método de GPC convencional: Método de deconvolución

Una curva GPC multimodal del ejemplo comparativo "MMAO-9" se muestra en la Figura 2. Es de interés conocer el MW y distribución de pesos moleculares (MWD) del pico principal en el centro, excluyendo el pico menor en el MW muy bajo, y el pico menor en el MW muy alto. Usando nuestro método de deconvolución, podemos aislar con éxito el pico principal de interés, mostrado en la Figura 2. Los dos subcomponentes que constituían este pico principal de interés también se muestran en la Figura 2.

El aspecto cuantitativo de los resultados de la deconvolución se muestran en la siguiente Tabla A.

Tabla A

MMAO-9			
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	MWD
Resultados GPC originales	3.186	25.434	7,98
Resultados GPC deconvolucionados	3.176	7.714	2,43

Procedimiento de deconvolución

La distribución de pesos moleculares (MWD) por GPC original del logaritmo del peso molecular, el peso molecular, y la derivada de la fracción de peso con respecto al log del peso molecular mostrados en la Figura 2, se usan en la deconvolución de la GPC, para determinar el pico principal de MWD. El dato de MWD original se ajusta mediante una suma de hasta seis funciones "de MWD más probable de Flory." Se puede encontrar una buena descripción de los cálculos de MWD de Flory y MW medio en el Apéndice B del libro "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing", de John M. Dealy y Kurt F. Wissbrun, Chapman & Hall publisher, 1996. La distribución de peso molecular de Flory se define como sigue:

$$w(M) = (M / M_n^{2}) \exp(-M / M_n),$$

en la que $w(M) = (dW/dM)$, y, en la que, W es el peso total de la muestra cuando la curva MWD se representa gráficamente en una escala de MW lineal.

En la cromatografía de permeación en gel (GPC), la "MWD de la muestra" se representa gráficamente en la escala "$\log_{10}$ MW," y la (dW / $d\log_{10}M$) se representa gráficamente en la escala del eje y. Por ejemplo, (dW / $d\log_{10} M$) = ($\log_e 10$)(dW / $d\log_e M$)= ($\log_e 10$)(dW /(dM / M)) = M ($\log_e 10$)(dW / dM) = M($\log_e 10$)w(M) con lo que (dW / $d\log_{10} M$) = ($\log_e 10$)(M^2 / M_n^2)exp(-M / M_n).

Para cada peso molecular, *M,* la suma de las seis matrices de distribuciones de Flory se pondera mediante sus fracciones de peso individuales. La suma del cuadrado residual (SRSQ, o diferencia entre los valores de dos columnas encuadradas), entre la suma de la $dW/dLog_{10}M$ de Flory y la $dW/dLog_{10}M$ medida, se calcula. Se usa el EXCEL SOLVER MACRO para minimizar el valor "SRSQ", para obtener los resultados de deconvolución, variando tanto la fracción de peso como el Mn de cada uno de los componentes Flory. En la columna "SRSQ", la fila de inicio y fin, con sus correspondientes valores MW, se seleccionan así para definir el pico GPC principal de interés. Las "medias de MW" se calculan automáticamente. Como se muestra en la Figura 2, sólo se necesitaron dos distribuciones de Flory para estimar la MWD principal del ejemplo comparativo "MMAO-69"."

1H NMR

Preparación de muestras

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente "130 mg de muestra" a "3,25 g de 50/50, en peso, de Tetracloretano-d2/Percloroetileno con 0,001 M Cr(AcAc)3" en un tubo de NMR NORELL 1001-7 10 mm. Las muestras se purgaron burbujeando N2 a través del disolvente, por medio de una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para impedir la oxidación. Se cerró con tapón cada tubo, se selló con cinta de TEFLON, y después se agitó a temperatura ambiente, durante una noche, para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras fueron mantenidas en una caja de purga con N2, durante el almacenamiento, antes, y después de la preparación, para minimizar la exposición al 02. Las muestras se calentaron y se sometieron a vórtex a 115°C para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

La 1H NMR se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz, equipado con una sonda CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura y una temperatura de muestra de 120°C. Se ejecutaron dos experimentos para obtener los espectros, un espectro de control para cuantificar los protones totales del polímero, y un experimento de doble presaturación, que suprimió los intensos picos de la cadena principal del polímero, y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se ejecutó con pulso ZG, 4 escaneos, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se ejecutó con una secuencia de pulso modificada, TD 32768, 100 escaneos, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s.

Análisis de datos- Cálculos de 1H NMR para vinilos/1.000C

Se ejecutaron dos experimentos para obtener los espectros, un espectro de control para cuantificar los protones totales del polímero, y un experimento de doble presaturación, que suprime los intensos picos de la cadena principal del polímero, y permite espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de la insaturación.

La señal de 1H residual en TCE-d2 (a 6,0 ppm) es integrada, y ajustada a un valor de 100, y se usa la integral de 3 a -0,5 ppm como señal del polímero entero en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal TCE también se ajusta a 100, se obtuvieron las correspondientes integrales para la insaturación (vinileno a aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituido a aproximadamente 5,16 a 5,35 ppm, vinilo a aproximadamente 4,95 a 5,15 ppm, y vinilideno a aproximadamente 4,70 a 4,90 ppm).

En el espectro del experimento de presaturación, las regiones para cis- y trans-vinileno, trisustituido, vinilo, y vinilideno son integradas. La integral del polímero entero del experimento de control se divide por 2 para obtener un valor que representa X miles de carbonos (es decir, si la integral del polímero = 28.000, esto representa 14.000 carbonos, y X=14).

Las integrales de los grupos insaturados, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por X miles de carbonos. Dividiendo los moles de cada tipo de insaturación por X, da entonces los moles de grupos insaturados por 1000 moles de carbonos.

Densidad

Las muestras para las medidas de densidad se prepararon según ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 190°C (374°F) durante cinco minutos a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura fue mantenida a 190°C (374°F) durante los cinco minutos anteriores, y después se aumentó la presión hasta 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. Esto fue seguido de un mantenimiento de un minuto a 21°C (70°F) y 207 MPa (30.000 psi). Las medidas se hicieron antes de una hora después del prensado de la muestra, usando ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión, MI o 12, se midió de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190°C/2,16 kg, y se reporta en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se reportó en gramos eluidos por 10 minutos.

Parte experimental

A) Ejemplos que muestran el efecto del BHT sobre la transferencia de cadenas en polietileno

Polimerizaciones de blanco (1 a 3) (Control)

En un reactor continuo de alta presión de "150 ml", se añadió etileno a un caudal de 69,78 mol/h, y a una presión de reactor de 200 MPa (29.000 psi). El reactor se calentó hasta 230°C usando calentamiento eléctrico externo. Se añadió un iniciador de radicales libres, peroxiacetato de t-butilo (TBPA), a un caudal de 0,088 mmol/h, para iniciar la producción de polietileno. Se recogió una muestra para evaluación del peso molecular. Después se calentó el reactor con calentamiento externo hasta 250°C, y se obtuvo una segunda muestra. Finalmente se calentó el reactor hasta 280°C, y se obtuvo una tercera muestra. Los resultados de la conversión y el peso molecular del polímero se muestran en la Tabla 1.

Polimerizaciones con MMAO solamente (5-7 y 8-10) (Comparativo)

Se repitieron las ejecuciones de blanco de la misma manera exacta, discutida anteriormente, excepto que se añadió por separado metaluminoxano modificado (Akzo Chemical MMAO-3A (en heptano)) al reactor a un caudal de "3,56 mmol/h, y 1,78 mmol/h (véase la Tabla 1)". Las muestras se recogieron de nuevo a 230, 250 y 280°C. Como se ve en la Tabla 1, el MMAO redujo la conversión y redujo drásticamente el peso molecular del polímero. Durante estas ejecuciones con MMAO, se encontró que la temperatura del reactor era difícil de controlar, y susceptible de reacciones de polimerización de etileno fuera de control.

Polimerizaciones con "MMAO y BHT" (10-12 y 7-9) (Inventivo)

Se repitieron las mismas ejecuciones con MMAO, discutidas anteriormente, excepto que el MMAO se trató primero haciendo reaccionar el MMAO con un "equivalente molar 1:1" de 2,6-di terc-butilfenol-4-metilfenol (BHT) (equivalente 1:1 en base a Al:BHT). En este caso, las muestras recogidas tuvieron pesos moleculares mucho más cercanos en línea a las ejecuciones de blanco, y el reactor funcionó de manera mucho más estable. Véase la Tabla 1. Los datos de insaturación en la Tabla 2 muestran, para la polimerización en presencia de MMAO, que el nivel de terminación en vinilo aumenta significativamente. Sin embargo, para la polimerización en presencia tanto de MMAO como BHT, los niveles de vinilo vuelven a los niveles pre-MMAO, indicando que el mecanismo de transferencia de cadenas con MMAO fue significativamente reducido o eliminado.

B) Ejemplos que muestran el efecto sobre la estabilidad del reactor

Polimerización de blanco (Control)

En un reactor discontinuo de alta presión de "100 ml", se añadió etileno a una presión de reactor de 193 MPa (28.000 psi). El reactor se calentó hasta 270°C usando calentamiento eléctrico externo. Se añadió un iniciador de radicales libres, peróxido de di-terc-butilo, para hacer una concentración de peróxido en el reactor de 0,75 ppm molares. Tras añadir el peróxido, se inició una reacción de polimerización, dando como resultando un aumento de temperatura hasta 293°C (23°C de aumento de temperatura).

Polimerización con MMAO solamente (Comparativo)

Se repitió la ejecución del blanco de la misma manera exacta, discutida anteriormente, excepto que se añadió por separado metaluminoxano modificado (Akzo Chemical MMAO-3A) al reactor, hasta una concentración de 75 ppm molares, antes de añadir el peróxido. Tras añadir el peróxido la temperatura alcanzó 301°C (31°C de aumento de temperatura).

Polimerización con "MMAO tratado con BHT" (Inventivo)

Se repitió la misma polimerización con MMAO, discutida anteriormente, excepto que el MMAO se trató primero haciendo reaccionar el MMAO con un "equivalente molar 1:0.25" de 2,6-di terc-butilfenol-4-metilfenol (BHT) (1:0.25 equivalentes en base a Al:BHT) en un disolvente hidrocarbonado (p.ej., heptano). En este caso, después de añadir el peróxido, la temperatura máxima alcanzada fue sólo 285°C (15°C de aumento de temperatura). El uso del "MMAO tratado con BHT" pareció eliminar completamente la conversión de etileno extra causada por la adición de MMAO.

Tabla 1

						GPC global			Deconvolucionada*		
	TBPA (mmol/h)	MMAO (mmol/h)	BHT (mmol/h)	T del reactor (°C)	Conversión (%)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
Blanco - 1	0,088	0	0	230	15,8	59.522	11.113	5,36	42.060	9.868	4,26
Blanco - 2	0,088	0	0	250	14,2	62.195	10.587	5,87	37.142	9.239	4,02
Blanco - 3	0,088	0	0	280	12,1	40.771	7.732	5.27	26.384	7.054	3,74
MMAO-5 (Comp)	0,088	3.56	0	230	1,4	18.366	568	32.34	1.200	484	2,48
MMAO-6 (Comp)	0,088	3.56	0	250	2,5	26.233	584	44.90	1.929	810	2,38
MMAO-7 (Comp)	0,088	3.56	0	280	4,2	24.240	659	36.80	2.909	1.157	2,51
MMAO-BHT-10 (Inv)	0,088	3.56	3.56	230	2,8	35.089	9.930	3,53	22.562	9.319	2,42
MMAO-BHT-11 (Inv)	0,088	3.56	3.56	250	1.497 (3,3)	42.888	9.078	4.72	20.353	8.110	2,51
MMAO-BHT-12 (Inv)	0,088	3.56	3.56	280	4,7	47.224	7.383	6.40	17.429	6.297	2,77
MMAO-8 (Comp)	0,088	1,78	0	230	2,3	23.687	5.399	4.39	12.123	4.921	2,46
MMAO-9 (Comp)	0,088	1,78	0	250	2,6	32.868	2.476	13.27	7.714	3.179	2,43
MMAO-10 (Comp)	0,088	1,78	0	280	4,4	42.668	7.535	5.66	17.011	6.631	2,57

MMAO-BHT-7 (Inv)	0,088	1,78	1,78	230	3	40.199	10.396	3.87	23.426	9.727	2,41
MMAO-BHT-8 (Inv)	0,088	1,78	1,78	250	4	46.108	9.346	4.93	22.252	8.948	2,49
MMAO-BHT-9 (Inv)	0,088	1,78	1,78	280	4	51.272	7.930	6,47	18.674	6.611	2,82
* Deconvolucionada, excluyendo el pico de alto peso molecular y en algunos casos el pico de bajo peso molecular. (Inv) = Polimerización Inventiva; (Comp) = Polimerización Comparativa											

Tabla 2: Datos de insaturación de 1H NMR.

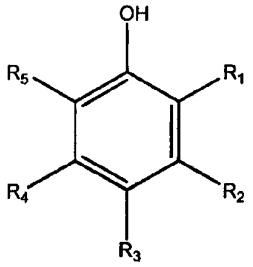
	vinilo/1.000C
Blanco - 1	0,07
Blanco - 2	0,05
Blanco - 3	0,11
MMAO-5 (Comparativo)	11,91
MMAO-6 (Comparativo)	11,7
MMAO-7 (Comparativo)	8,34
MMAO-BHT-10 (Inventivo)	0,022
MMAO-BHT-11 (Inventivo)	0,030
MMAO-BHT-12 (Inventivo)	0,041
MMAO-8 (Comparativo)	1,85
MMAO-9 (Comparativo)	3,22
MMAO-10 (Comparativo)	1,35
MMAO-BHT-7 (Inventivo)	0,015
MMAO-BHT-8 (Inventivo)	0,019
MMAO-BHT-9 (Inventivo)	0,034

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno en presencia de al menos lo siguiente:

A) un agente de radicales libres;

B) un fenol alquilado seleccionado de Fórmula I:



(Fórmula I),

en donde R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno, independientemente, hidrógeno o un alquilo; y

C) un "compuesto que contiene un alquilo metálico" seleccionado del grupo que consiste en los siguientes:

i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II",

ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III", y

iii) una combinación de i) y ii).

2. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el fenol alquilado está presente en una cantidad menor que, o igual a, 1.000 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el fenol alquilado está presente en una cantidad de "mayor que cero" a menos que, o igual a, 1.000 ppm molares, en base a los moles totales de etileno añadidos a la polimerización.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el "compuesto que contiene alquilo metálico" comprende al menos un enlace Al-alquilo.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el "compuesto que contiene alquilo metálico" es un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III".

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el metal del "compuesto que contiene alquilo metálico" es aluminio.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el agente de radicales libres es un peróxido.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la temperatura de polimerización es de 140°C a 350°C.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la polimerización tiene lugar a una presión de polimerización de al menos 97 MPa (14.000 psi).

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el polímero basado en etileno es un homopolímero de LDPE.

11. Un procedimiento para polimerizar una composición polimérica basada en etileno, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:

1) polimerizar etileno en presencia de al menos un catalizador molecular, un agente de transferencia de cadenas de hidrocarburo, y un compuesto que contiene alquilo metálico seleccionado del grupo que consiste en los siguientes:

i) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo II",

ii) al menos un "compuesto que contiene un alquilo de un metal del Grupo III", o

iii) una combinación de i) y ii).

y a una presión de polimerización de al menos 97 MPa (14.000 psi), para formar un primer polímero basado en etileno; y

2) polimerizar un segundo polímero basado en etileno según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde el primer polímero basado en etileno se polimeriza en presencia de un fenol alquilado seleccionado de Fórmula I.

13. Una composición que comprende el polímero basado en etileno formado por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

14. Una composición que comprende la composición polimérica basada en etileno formada por el procedimiento de la reivindicación 11 o la reivindicación 12.

15. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de la reivindicación 13 o la reivindicación 14.

FIGURA 1

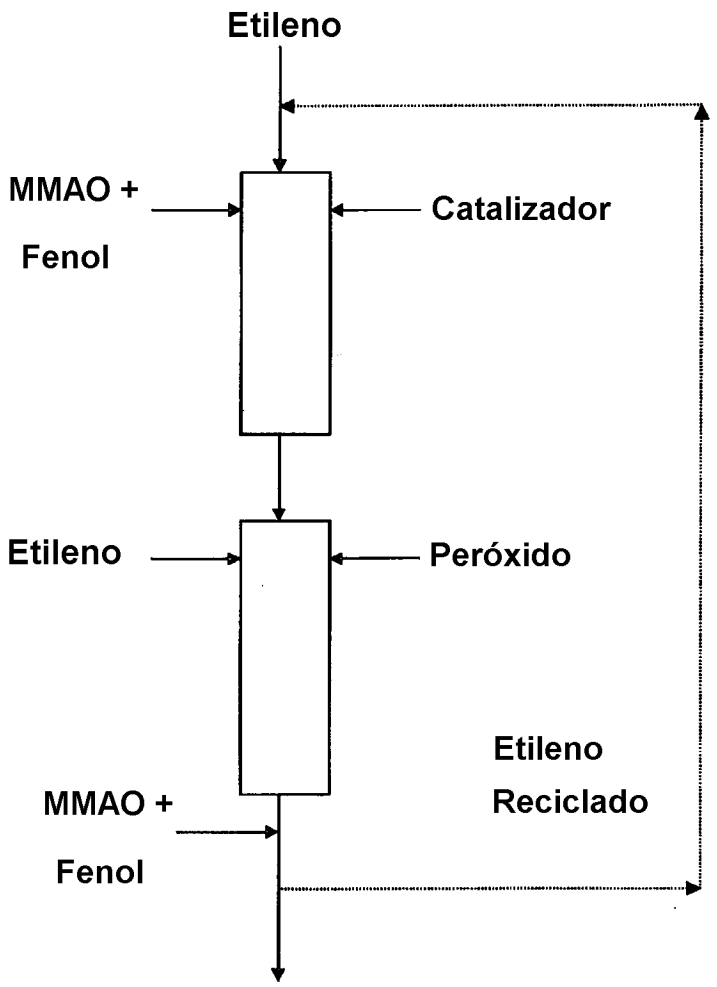
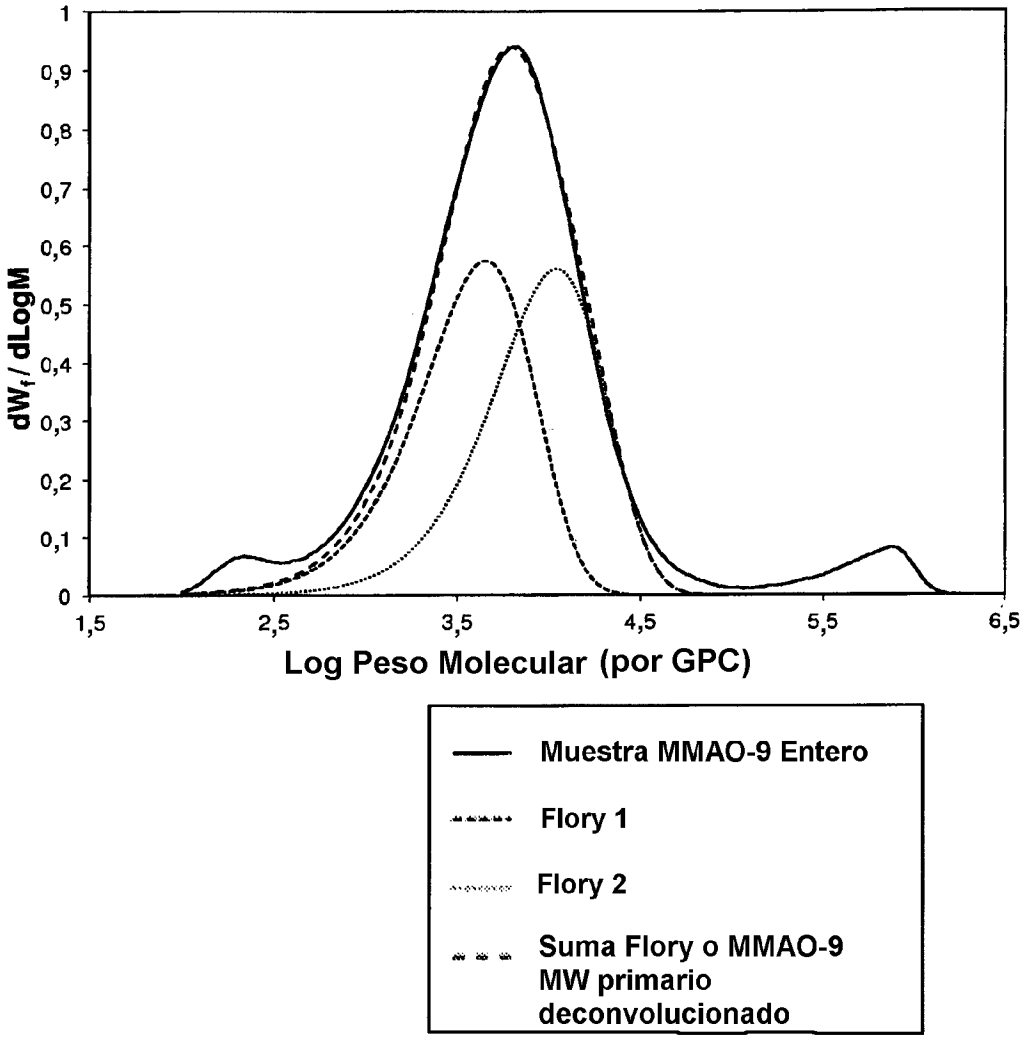

Etileno
MMAO +
Fenol
Catalizador
Etileno
Peróxido
Etileno
Reciclado
MMAO +
Fenol

FIGURA 2


1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
dW$_f$ / dLogM
1,5
2,5
3,5
4,5
5,5
6,5
Log Peso Molecular (por GPC)
Muestra MMAO-9 Entero
Flory 1
Flory 2
Suma Flory o MMAO-9 MW primario deconvolucionado