

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 185**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08L 23/02** (2006.01)  
**C08F 4/627** (2006.01)  
**C08F 2/04** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2008 PCT/US2008/069007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09017930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 08796074 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2176331**

54 Título: **Composiciones poliméricas que tienen un índice de blancura mejorado, procedimiento para producirlas y artículos hechos con las mismas**

30 Prioridad:

**31.07.2007 US 952961 P**

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

**24.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAMBREL, TIMOTHY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 603 185 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 poliméricas que tienen un índice de blancura mejorado, procedimiento para producirlas y artículos hechos con las mismas

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la tendencia al amarilleo de una composición polimérica.

**Antecedentes de la invención**

10 Con el fin de prolongar la vida de los polímeros se añade a los polímeros diversos estabilizadores tales como antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta. Entre los ejemplos de antioxidantes figuran, no exclusivamente, antioxidantes fenol con impedimento estérico y antioxidantes basados en fosfito. Típicamente, los fenoles con impedimento actúan como secuestradores de radicales, conocidos también como trampas de radicales o antioxidantes que rompen la cadena, y se caracterizan por un grupo hidroxilo flanqueado por dos sustituyentes butilo secundario. En el polímero, el átomo de hidrógeno del hidroxilo se sustrae fácilmente por radicales macroalquilo, terminando así su propagación. Los sustituyentes butilo terciario, en la posición orto respecto al grupo hidroxilo, proporcionan un obstáculo estérico, impidiendo el radical fenoxilo recientemente formado que se elimine un átomo de hidrógeno de la cadena de polímero. El radical fenoxilo puede reordenarse luego para secuestrar otro radical o puede reaccionar con otro radical fenoxi u oxígeno. Generalmente se usan antioxidantes fenólicos con agentes de descomposición hidropéroxido sinérgicos tales como fosfitos orgánicos. En algunos casos, sin embargo, no se pueden estabilizar efectivamente poliolefinas incluso aunque se añadan tales estabilizadores. Esto ocurre usualmente cuando la poliolefina está en contacto con un metal, en particular cobre, o está contenido en la composición de ciertas impurezas metálicas, por ejemplo, residuos de catalizador. El resultado final es que incluso cuando se hayan añadido estabilizadores, se descomponen olefinas y pierden éstas sus deseables propiedades físicas antes de lo que se espera.

25 En polimerización de poliolefinas en solución, típicamente la polimerización tiene lugar en presencia de un disolvente. Después de aislado el polímero se recupera el disolvente y luego se recicla retornándolo al sistema de polimerización por la vía de una unidad de recuperación de disolvente que incluye como mínimo un intercambiador de calor y/o al menos un tambor separador de vapor-líquido. La unidad de recuperación de disolvente está en parte hecha de una aleación níquel/cobre. Típicamente el disolvente se pone en contacto con la unidad de recuperación de disolvente durante la etapa de recuperación. Sin embargo, se han observado descoloraciones periódicas de polímero al azar que pueden estar unidas al uso de unidades de recuperación de disolvente que contiene cobre.

30 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de poliolefinas estabilizadas, hay todavía necesidad de un procedimiento de producción de poliolefinas estabilizadas que tengan propiedades de descoloración mejoradas.

**Sumario de la invención**

35 La presente invención es un procedimiento para mejorar el índice de amarilleo de una composición polimérica que comprende las etapas de:

seleccionar un sistema de polimerización exento de cobre;

polimerizar al menos una o varias  $\alpha$ -olefinas en presencia de un disolvente por la vía de una reacción de

polimerización en solución en el mencionado sistema de polimerización exento de cobre;

producir así un polímero poliolefina;

40 mezclar en estado fundido un antioxidante fenólico en el mencionado polímero poliolefínico, seleccionándose el mencionado antioxidante entre el grupo consistente en 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo y 3,5-di-t-butil-4-hidroxi hidrocinnamato; y

45 producir de esta manera la mencionada composición polimérica, composición polimérica que está exenta de cobre, que tiene un índice de blancura de acuerdo con ASM-D-6290 o igual o mayor que  $[(-0,73X)+(W_i)]$ , en la que X es el número de días de envejecimiento acelerado y  $W_i$  es el índice de blancura inicial a 0 días de envejecimiento acelerado.

El antioxidante fenólico se selecciona entre el grupo consistente en 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo y 3,5-di-t-butil-4-hidroxi hidrocinnamato.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento para mejorar el índice de amarilleo de una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición polimérica comprende además un antioxidante basado en fosfito.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método de mejora de la tendencia a amarillear de una composición polimérica de acuerdo con la realización precedente, excepto que el antioxidante basado en fosfito es tris(2,4-di-butilfenil)fosfito. En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método de mejora de la tendencia a amarillear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que el polímero se produce en múltiples reactores en serie, operando no isotérmicamente el reactor final en el sistema de reacción.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento de mejora de la tendencia a amarillear de composiciones polímeras de acuerdo con la realización precedente, excepto que el reactor final del sistema de reacción se agita continuamente o experimenta variedad de flujo.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un procedimiento de mejora de la tendencia a amarillear de composiciones polímeras de acuerdo con cualquiera de las dos realizaciones preferentes, excepto que en el reactor final no se añaden reactantes o catalizadores recientes.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un método de mejora de la tendencia a amarillear de una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las tres realizaciones preferentes, excepto que el penúltimo reactor opera isotérmicamente y a una concentración del monómero más alta que las condiciones del reactor isotérmico estándar.

## 20 **Breve descripción de los dibujos**

Con el fin de ilustrar la presente invención se muestra en las figuras una forma que se prefiere actualmente, aunque se entiende que la invención no está limitada a las disposiciones exactas y los instrumentos mostrados.

La Fig. 1 es un gráfico que ilustra los efectos de aumentar los niveles de cobre sobre el índice de blancura en función del tiempo de envejecimiento.

## 25 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención es un método de mejora de la tendencia al amarilleo de una composición polimérica.

30 La composición polimérica producida de acuerdo con la presente invención comprende: (1) una poliolefina, poliolefina que es el producto de reacción de la polimerización de al menos una o varias  $\alpha$ -olefinas en presencia de un disolvente por la vía de una reacción de polimerización en solución en ausencia de cobre; y (2) un antioxidante fenólico según se escribe más adelante.

35 La poliolefina puede ser cualquier homopolímero y/o copolímero de una o varias olefinas. Por ejemplo, la poliolefina puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con una o varias  $\alpha$ -olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. En la alternativa, la poliolefina puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con una o varias  $\alpha$ -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno.

40 Los antioxidante fenólicos se seleccionan entre el grupo consistente en 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato, y 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, asequibles bajo nombres comerciales tales como Irganox® 1010 (CAS n.º. 6683-19-8) e Irganox® 1076 (CAS n.º. 2082-79-3), respectivamente, de Ciba Specialty Chemicals Company. La composición polimérica puede comprender de 200 a 800 partes en peso del antioxidante fenólico por un millón de partes de la composición polimérica.

45 La composición polimérica puede incluir además un antioxidante de base fosfito. Entre los antioxidantes de base fosfito ejemplares figuran, no limitativamente, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito bajo el nombre comercial Irgafos® 168, asequible comercialmente de Ciba Specialty Chemicals Company. La composición polimérica puede comprender de 800 a 1500 partes en peso del antioxidante fenólico por un millón de partes de la composición polimérica.

La composición polimérica está exenta de cobre.

La composición polimérica tiene un índice de blancura de acuerdo con ASTM-D 6290 igual a o mayor que  $[-(0,73 X)+(W_i)]$ , en la que X es el número de días de envejecimiento acelerado y  $W_i$  es el índice de blancura inicial al día 0 del envejecimiento acelerado. Por ejemplo, la composición polimérica puede tener un índice de blancura inicial

igual o mayor que 40, por ejemplo 45,5.

El método para mejorar el índice de amarilleo de la composición polimérica de acuerdo con la presente invención incluye las etapas siguientes: (1) seleccionar un sistema de polimerización exento de cobre; (2) polimerizar al menos una o varias  $\alpha$ -olefinas en presencia de un disolvente por una reacción de polimerización en solución en un sistema de polimerización exento de cobre; (3) produciendo así un polímero poliolefínico; (4) mezclar en estado fundido un antioxidante fenólico en el polímero poliolefínico; y (5) producir así la composición polimérica, composición polimérica que está exenta de cobre y que además tiene un índice de blancura de acuerdo con ASTM-D 6290 igual o mayor que  $[(-0,73 X)+(W_i)]$ , en la que X es el número de días de envejecimiento acelerado y  $W_i$  es el índice de blancura inicial al día 0 de envejecimiento acelerado.

La presente invención se describe además en relación con la polimerización de homopolímeros de etileno y/o copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina; sin embargo, la presente invención no está limitada en esto y se puede emplear en la polimerización de cualquier polímero olefínico y/o cualesquier copolímeros olefínicos; por ejemplo, la presente invención se puede emplear en la polimerización de homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina.

En la polimerización en solución de polietileno lineal de baja densidad, esto es, un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene una estructura molecular lineal, la polimerización, de acuerdo con la presente invención, requiere la copolimerización de etileno y uno o varios comonómeros seleccionados, por ejemplo, una o varias  $\alpha$ -olefinas, usando un catalizador en un sistema de copolimerización exento de cobre. Tales catalizadores generalmente son conocidos por los expertos en la técnica de cualificación normal. Son ejemplos no limitativos de catalizadores ejemplares los catalizadores Ziegler/Natta, catalizadores de metaloceno, catalizadores de geometría constreñida, y/o catalizadores de sitio individual. La polimerización se realiza en un reactor bien agitado tal como reactores en lazo o reactores en esfera a una temperatura en el intervalo de 150°C a 575°C, preferiblemente en el intervalo de 175 a 205°C, y a presiones en el intervalo de 3,0 MPa a 5,0 MPa. El etileno, el disolvente, el catalizador y los comonómeros se suministran continuamente al reactor. Entre los disolventes ejemplares figuran, no exclusivamente, isoparafina, comercialmente bajo el nombre comercial Isopar<sup>MC</sup> E de Exxon Mobil Chemical Company, Houston Texas. La mezcla de polímero y disolvente se elimina del reactor. Se aísla el polímero y seguidamente se compone. Se recupera el disolvente mediante una unidad de recuperación de disolvente que incluye al menos un intercambiador de calor y al menos un tambor separador de líquido-vapor y se somete a retroreciclado en el sistema de polimerización. En el polímero se pueden componer uno o varios antioxidantes y luego el polímero ya compuesto se puede peletizar. El polímero compuesto puede contener cualquier cantidad de uno o varios antioxidantes. Por ejemplo, el polímero compuesto puede comprender de 200 a 600 partes de uno o varios antioxidantes fenólicos por un millón de partes del polímero. Además, el polímero compuesto puede comprender de 800 a 1200 partes de un antioxidante basado en fosfito por un millón de partes de polímero. El polímero compuesto puede comprender además de 200 a 1500 partes de estearato cálcico por un millón de partes de polímero.

El sistema de polimerización está exento de cobre. Por ejemplo, el sistema de polimerización puede estar total o parcialmente exento de un metal o aleación de metal exento de cobre. Tales metales son bien conocidos por los expertos en la técnica; por ejemplo, la aleación de metal pueden ser aceros aleados que contienen altos porcentajes de cromo, tales como acero inoxidable. La unidad de recuperación de disolvente que incluye como mínimo un intercambiador de calor y/o al menos un tambor separador de líquido-vapor del sistema de polimerización exento de cobre, preferiblemente es también de un metal o aleación que está también preferiblemente exento de cobre. Como se ha mencionado antes, tales metales y aleaciones metálicas son bien conocidos por los expertos en la técnica; por ejemplo, la aleación metálica puede ser un acero aleado con alto porcentaje de cromo, tal como acero inoxidable.

La composición polimérica producida por el método ahora descrito se puede usar para producir artículos. Se pueden usar diferentes procedimientos para formar diferentes artículos. Entre tales procedimientos figuran, no limitadamente, moldeo por inyección, moldeo por soplado con inyección, moldeo rotatorio, procedimiento de película soplada, procedimiento de película colada, procedimiento de termoconformación, y/o revestimiento por extrusión. Entre los ejemplos de artículos figuran, no limitadamente, botellas, tapones, recipientes, películas, fibras, espumas, hojas, artículos revestidos extruidos, y/o artículos de envasado.

Con el fin de mostrar los efectos perjudiciales de la presencia de cobre se prepararon las muestras de composición de polietileno 1-5, que contenían diferentes cantidades de estearato de cobre. Las muestras 1-5 de composición de polietileno incluían copolímero lineal heterogéneamente ramificado de etileno de baja densidad y octeno, de una densidad en el entorno de 0,92 g/cm<sup>3</sup> de acuerdo con ASTM-D 792 y un índice de fusión en el entorno de 1,0 de acuerdo con ASTM-D 1238, adquirible comercialmente bajo el nombre comercial DOWLEX<sup>MC</sup> 2045, de The Dow<sup>MC</sup> Chemical Company. En la Tabla 1 se muestran las formulaciones de estos copolímeros lineales heterogéneamente

5 ramificados de etileno de baja densidad y octeno. La muestras se prepararon de acuerdo con el procedimiento siguiente. Se mezclaron en seco 0,015 g de esterato de cobre de un PM de aproximadamente 630,46 con 50 g de DOWLEX<sup>MC</sup> 2045 formando un material madre de 30 ppm de cobre/polietileno. Este material se mezcló luego con la cantidad apropiada de resina de base, esto es, DOWLEX<sup>MC</sup> 2045, formando las muestras uniformes 1-5 de composición de polietileno con una mezcladora de bolas Haake PolyLab. Las muestras 1-5 de la composición de polietileno se prensaron luego con una prensa Tetrahedron Model 0801 usando placas de acero al carbono y se envejecieron en un horno a 70°C durante 21 días. Las muestras se ensayaron en cuanto al índice de blancura de acuerdo con ASTM D-6290 cada 7 días, y los resultados se muestran en la Fig.

**Métodos de ensayo**

10 Los métodos incluyen los siguientes:

El índice de blancura se midió de acuerdo ASTM-D 6290.

**Tabla I**

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Polímero	DOWLEX <sup>MC</sup> 2045				
Irganox <sup>MC</sup> 1010 pmm	200	200	200	200	200
Irganox <sup>MC</sup> 176 pmm	250	250	250	250	250
Irganox <sup>MC</sup> 168 pmm	1000	1000	1000	1000	1000
Cobre, ppm	0	1	5	10	30

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para mejorar el índice de amarilleo de una composición polimérica que comprende las etapas de:

seleccionar un sistema de polimerización exento de cobre;

5 polimerizar al menos una o varias  $\alpha$ -olefinas en presencia de un disolvente por la vía de una reacción de polimerización en solución en el mencionado sistema de polimerización exento de cobre;

producir así un polímero poliolefina;

10 mezclar en estado fundido un antioxidante fenólico en el mencionado polímero poliolefínico, seleccionándose el mencionado antioxidante entre el grupo consistente en 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo y 3,5-di-t-butil-4-hidroxi hidrocinnamato; y

producir de esta manera la mencionada composición polimérica, composición polimérica que está exenta de cobre, teniendo la mencionada composición polimérica un índice de blancura de acuerdo con ASTM- 6290 igual o mayor que  $[(-0,73X)+(W_i)]$ , en la que X es el número de días de envejecimiento acelerado y  $W_i$  es el índice de blancura inicial al día 0 de envejecimiento acelerado.

15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mencionada composición polimérica comprende además un antioxidante basado en fosfito.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el mencionado antioxidante basado en fosfito es tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que  $W_i$  es igual o mayor que 40.

20

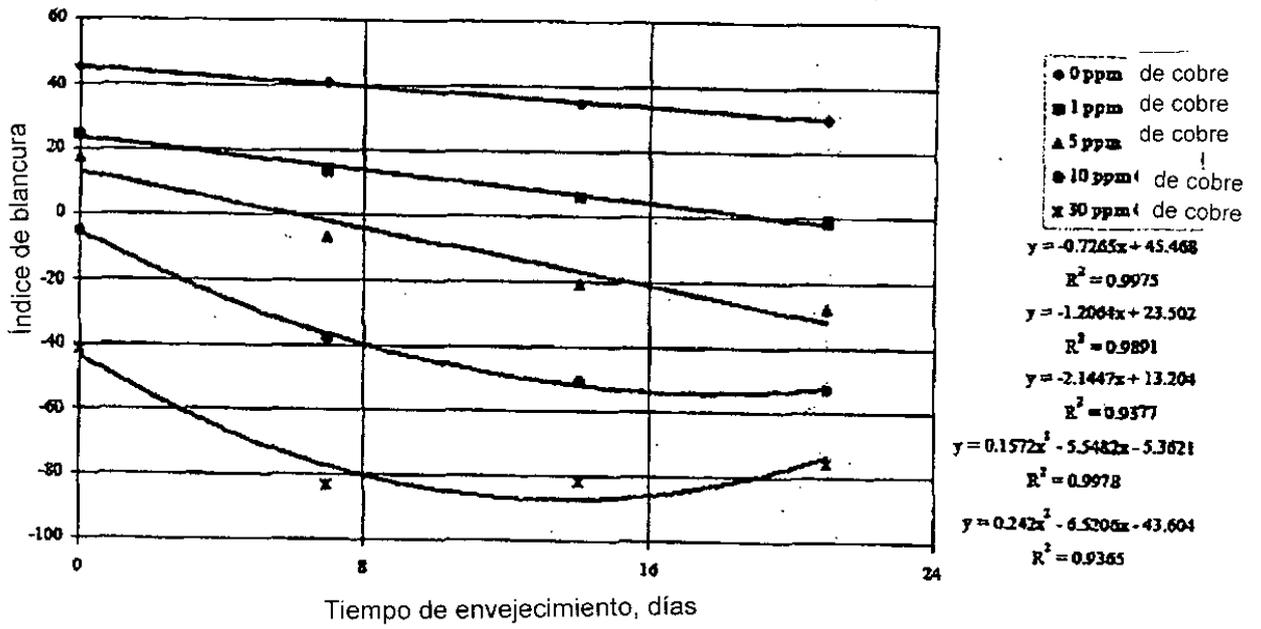


Fig. 1