(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 710 805**

(51) Int. CI.:

C08F 8/50 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C09J 123/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2016 E 16166712 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3235833**

(54) Título: **Proceso de reducción de la viscosidad**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2019

(73) Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

(72) Inventor/es:

TRAN, ANH TUAN y
KNAEPEN, MARC

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Proceso de reducción de la viscosidad

La presente invención se refiere a un proceso de reducción de la viscosidad para el aumento, de manera significativa, del MFR_2 de un copolímero de polietileno, plastómero de etileno o elástomero de etileno y se refiere al copolímero de polietileno o plastómero de etileno o elastómero de etileno obtenido en este proceso. Los productos del proceso tienen utilidad, entre otros, como adhesivos de fusión en caliente. En particular, los inventores han hallado que, mediante el uso de un iniciador de radicales específico y mediante la variación de las cantidades de ese iniciador, la velocidad del husillo y la producción de la extrusora dentro de esa extrusora, se puede modificar el MFR del polímero con reducción de la viscosidad. Además, los inventores han hallado que la energía introducida en la extrusora durante el proceso de reducción de la viscosidad se correlaciona con el MFR final del polímero con reducción de la viscosidad.

Antecedentes

Los adhesivos de fusión en caliente (HMA en inglés) se usan en muchas áreas del comercio, tales como encuadernación, envasado de productos de consumo e industrial, pañales, muebles, calzado y similares.

Los HMA comprenden una resina de base de polímero como componente principal. Este componente se combina, opcionalmente, con uno o más adherentes y/o plastificantes. Las resinas de base de polímero adecuadas son polímeros de alto peso molecular que proporcionan las propiedades mecánicas del adhesivo. Tales polímeros incluyen vinil acetato de etileno (EVA en inglés), copolímeros de bloques estirénicos (como estireno-isopreno-estireno, SIS, o estireno-butadieno-estireno, SBS), polietileno de baja densidad, polipropileno atáctico, poliuretanos reactivos, poliamidas, poliésteres y copolímeros de etileno/α-olefina lineales homogéneos.

Se añaden adherentes para proporcionar y potenciar las propiedades de adhesión del adhesivo. Se necesita una excelente compatibilidad entre el adherente y la resina de base de polímero para garantizar un producto homogéneo.

A menudo, se añaden plastificantes para controlar (o reducir) la viscosidad de las mezclas y permitir que el adhesivo se manipule mediante máquinas sencillas. La adición de ceras, cargas, pigmentos de color y estabilizantes también resulta posible.

El EVA es hasta ahora una de las resinas de base de polímero más comúnmente usadas para aplicaciones de adhesivo de fusión en caliente. Aunque funciona bien, este material tiene desventajas, tales como la presencia de vinil acetato (VA) en la estructura de polímero. El VA causa problemas con el olor, la volatilidad y las emisiones. Además, debido al contenido de VA, la polaridad de los copolímeros de EVA es alta. Esto puede causar problemas de compatibilidad significativos entre el EVA y las ceras apolares que se emplean a menudo en los adhesivos de fusión en caliente. Una desventaja adicional es el nivel bajo de resistencia a la humedad (propiedad de barrera muy baja) del EVA.

Los adhesivos de fusión en caliente que comprenden polímeros distintos de aquellos que incorporan vinil acetato también se han desvelado en la técnica anterior. Por ejemplo, el documento US 5 021 257 desvela una composición de adhesivo de fusión en caliente que comprende una mezcla de al menos un copolímero de propileno/hexeno sustancialmente amorfo, al menos un adherente y al menos una cera de hidrocarburo de baja viscosidad y sustancialmente cristalina.

Los presentes inventores buscaron un nuevo tipo de material de polímero con bajo Mw y alto MFR que se puede usar en lugar de un polímero de tipo EVA convencional en adhesivos de fusión en caliente. Aunque las resinas de base de bajo Mw se han empleado antes, estas normalmente se han preparado directamente en un proceso de polimerización. Las calidades adecuadas incluyen aquellas comercializadas con el nombre comercial Affinity de Dow. Sin embargo, la preparación de tales polímeros de MFR alto en un proceso de polimerización resulta difícil debido a las limitaciones de transferencia de cadena y existe una capacidad limitada para controlar el MFR del polímero de formación. El control de MFR en estos pesos moleculares muy bajos resulta difícil y requiere un control cuidadoso sobre las condiciones de polimerización y las propiedades del catalizador.

Por lo tanto, existen ventajas al poder tomar un copolímero, plastómero o elastómero de polietileno convencional y aumentar de manera significativa su MFR mediante la reducción de la viscosidad en reactor posterior. Sin embargo, en los procesos de reducción de la viscosidad convencionales, los aumentos en el MFR que se observan no son ideales. Ahora se ha ideado un proceso en el que los copolímeros, plastómeros o elastómeros de polietileno se pueden reducir en cuanto a la viscosidad con un aumento notable en el MFR. Además, se controla el aumento de MFR a través de la manipulación de los parámetros de reducción de la viscosidad, tales como la temperatura, la velocidad de husillo, la entrada de energía específica (SEI en inglés) y así sucesivamente.

Por lo tanto, en lugar de generar un MFR muy alto en un reactor directamente, se utiliza un material de partida de MFR inferior y se aumenta su MFR mediante la reducción de la viscosidad. Los beneficios de la reducción de la viscosidad en reactor posterior son que el MFR del polímero final se puede ajustar de manera fácil. Mediante una ruta de síntesis

directa, el cambio de MFR final necesita una manipulación cuidadosa del catalizador y el proceso de polimerización. Resulta un reto el control del MFR usando estos parámetros, mientras que el proceso de reducción de la viscosidad, tal como se demuestra más adelante, es más flexible.

Además, el proceso de reducción de la viscosidad se puede aplicar a diferentes polímeros de polietileno producidos a partir de diferentes tipos de catalizadores, reactores y procesos de polimerización.

El proceso también es uno sencillo, ya que solo necesita una extrusora adecuada. La extrusora se puede instalar justo después de los reactores en la planta de producción.

Los inventores han hallado que los materiales de polietileno que tienen un MFR alto (por encima de 200 g/10 min a 190 °C y 2,16 kg) se pueden preparar mediante un proceso de modificación en reactor posterior sencillo. Los inventores han hallado que este proceso conduce a un aumento increíble en cuanto al MFR. Además, el control sobre el MFR del polímero de formación se puede lograr a través de un control cuidadoso de determinados parámetros en ese proceso, tales como la temperatura, la velocidad de husillo, la producción de la extrusora y, por tanto, la entrada de energía específica (SEI) global en el proceso y el contenido de iniciador de radicales.

Por lo tanto, los polímeros de MFR bajo comparativo se pueden convertir en polímeros con un MFR muy alto. Por lo tanto, en lugar de usar la polimerización en el reactor, se ha desarrollado un proceso para tomar un producto de MFR bajo y reducir su peso molecular notablemente. Además, se aumenta el MFR y, por tanto, se reduce el Mw sin causar reticulación. En los materiales de polietileno, se observa a menudo que la reducción de la viscosidad provoca que se produzca la reticulación tanto con las cadenas de polímeros con reducción de la viscosidad como sin reducción de la viscosidad. Un polímero reticulado es más viscoso, lo que, de este modo, anula parcialmente el fin del proceso de reducción de la viscosidad. Resulta destacable que el proceso de la presente invención no conduzca a un polímero reticulado.

Se apreciará que la reducción de la viscosidad de los polímeros no es nueva. El documento EP-A-728796 ejemplifica un proceso para la reducción de la viscosidad de polibuteno en presencia de un peróxido a baja temperatura y velocidades de husillo. Sin embargo, el proceso específico de la presente invención con sus aumentos de MFR notables y la capacidad para controlar el MFR a través de la manipulación de las velocidades de husillo, la temperatura y/o el contenido de iniciador de radicales es nuevo y conduce a especies de polímeros novedosas.

Sumario de la invención

De este modo, observado desde un aspecto, la invención proporciona un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales que se descompone a una temperatura mayor de 200 °C para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales no de peróxido para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para el aumento del MFR_2 de un polímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir en una extrusora un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales no de peróxido para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más;
en el que dicha extrusora se hace funcionar con una o más de las siguientes características:

una velocidad de husillo de 300 a 1.400 rpm;
y una temperatura de cilindro máxima de al menos 300 °C;
un tiempo de residencia de 30 s a 5 min, tal como de 30 s a 3 min;
una entrada de energía específica de al menos 0,15 kWh/kg.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales, tal como un iniciador de radicales no de peróxido, para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 500 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 500 g/10 min o más.

Se prefiere que el MFR_2 final del polímero que existe en la extrusora tenga un MFR_2 al menos 3 veces superior al MFR_2 del material de partida. Se prefiere que el MFR_2 final del polímero que existe en la extrusora tenga un MFR_2 de al menos 200 g/10 min superior al MFR_2 del material de partida.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno

o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales no de peróxido para producir un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 que es de 200 g/10 min o más superior al MFR_2 antes de la extrusión.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona el producto del proceso definido anteriormente en el presente documento.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona el uso del producto del proceso, tal como se ha definido anteriormente en el presente documento, como un adhesivo de fusión en caliente o en aplicaciones de unión por hilatura o de soplado por fusión.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de la velocidad de husillo de la extrusora o el contenido de iniciador de radicales para controlar el MFR_2 de un copolímero de polietileno o plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad en un proceso en el que un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min se extruye en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que comprende un copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más; teniendo dicho copolímero de polietileno o plastómero o elastómero de etileno un grado de reticulación medido como XHU de menos del 0,50 % en peso;
una Mw/Mn de 1,5 a 4;
y un compuesto de Fórmula $R_1R_2R_3CH$ y/o $R_4R_5R_6CH$,
en la que cada uno de R_1, R_3, R_4 y R_6 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y cada uno de R_2 y R_5 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y en la que al menos uno de R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C.

Observado desde otro aspecto, la invención proporciona un adhesivo de fusión en caliente que comprende

A) del 10 al 100 % en peso de un copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2de 200 g/10 min o más;
teniendo dicho copolímero de polietileno o plastómero o elastómero de etileno un grado de reticulación medido como XHU de menos del 0,50 % en peso; una Mw/Mn de 1,5 a 4; y
(B) uno o más adherentes en una cantidad del 0 al 70 % en peso y
(C) uno o más plastificantes en una cantidad del 0 al 60 % en peso y/o
(D) una o más ceras en una cantidad del 0 al 10 % en peso.

Definiciones

El término peso molecular se usa en el presente documento para referirse al peso molecular promedio en peso Mw, a menos que se especifique de otra manera.

Todos los valores de MFR son valores de MFR_2, a menos que se indique de otra manera.

El término temperatura de cilindro máxima se considera la temperatura más caliente aplicada a cualquier cilindro de la extrusora.

El término plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 significa que el polímero en cuestión es un elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 880 kg/m^3 o es un plastómero de etileno que tiene una densidad de 880 a 910 kg/m^3.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un proceso nuevo para la reducción de la viscosidad de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno. El proceso que emplea preferentemente una etapa de extrusión individual conduce a un aumento notable en el MFR del polímero de material de partida sin ninguna reticulación.

Material de partida

El proceso de la invención usa un polietileno de partida que es un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3. Los elastómeros de etileno tienen una densidad de 855 a 880 kg/m^3 y los plastómeros de etileno tienen una densidad de 880 a 910 kg/m^3.

El copolímero de polietileno es preferentemente un copolímero con una o más alfa olefinas C3-20. Más preferentemente, el copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

Preferentemente, el copolímero de polietileno es un LLDPE. Los LLDPE preferidos tienen una densidad de 915 a 935 kg/m^3. Preferentemente, los plastómeros o elastómeros basados en etileno tienen una densidad (ISO 1183) en el intervalo de 860 a 900 kg/m^3 y, más preferentemente, en el intervalo de 870 a 890 kg/m^3.

Por lo tanto, los plastómeros basados en etileno preferidos tienen una densidad (ISO 1183) en el intervalo de 880 a 900 kg/m^{3}y, más preferentemente, en el intervalo de 880 a 890 kg/m^3. Los elastómeros basados en etileno preferidos tienen una densidad (ISO 1183) en el intervalo de 860 a 880 kg/m^3 y, más preferentemente, en el intervalo de 870 a 880 kg/m^3.

El MFR_2 del material de partida, ya sea el copolímero de polietileno o el plastómero o elastómero de etileno, es preferentemente entre 1,0 y 100 g/10 min, tal como de 2,0 a 90 g/10 min. En algunas realizaciones, el MFR_2 del material de partida es alto, por ejemplo, de 50 a 100 g/10 min, preferentemente de 60 a 90 g/10 min. Sin embargo, también resulta posible usar un material de partida con un MFR_2 de 1,0 a 15 g/10 min, tal como de 1 a 10 g/10 min, preferentemente de 2,0 a 10 g/10 min.

El valor de Mw/Mn del polímero de partida se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,5 a 4,0 antes de la extrusión.

El material de partida puede ser unimodal o multimodal, preferentemente unimodal. El material de partida, ya sea el copolímero, plastómero o elastómero de polietileno, es un copolímero de etileno. Por copolímero de etileno se entiende un polímero cuya mayor parte en peso se deriva de unidades de monómero de etileno. La contribución del comonómero es preferentemente hasta el 40 % en peso, en función de la naturaleza del material de partida. El contenido de comonómero de los plastómeros de etileno, elastómeros de etileno y copolímeros de polietileno convencionales, como los LLDPE, resulta familiar para la persona experta en la materia.

El copolímero de polietileno, por ejemplo, el LLDPE, el elastómero o plastómero es, por lo tanto, preferentemente un copolímero de etileno con uno o más monómeros copolimerizables. El monómero o los monómeros copolimerizables presentes son preferentemente comonómeros de alfa olefina C3-20, en especial, C3-10, en particular, comonómeros etilénicamente insaturados, de manera individual o múltiple, en particular, alfa olefinas C3-10, tales como propeno, but-1-eno, hex-1-eno, oct-1-eno y 4-metil-pent-1-eno. El uso del 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno son particularmente preferidos. De manera ideal, únicamente existe un comonómero presente. Ese comonómero es, en especial, 1-octeno.

Se prefiere que el material de partida sea un plastómero de etileno o un elastómero de etileno, tal como se define en el presente documento.

Preferentemente, el plastómero, el elastómero o el copolímero de polietileno es un polímero catalizado con metaloceno, aunque los copolímeros de polietileno, los elastómeros de etileno y los plastómeros de etileno basados en Ziegler-Natta también resultan posibles.

Se prefiere que el material de partida sea un plastómero o elastómero. Asimismo, los plastómeros o elastómeros basados en etileno tienen preferentemente una viscosidad eta0,05 (medida de acuerdo con la ISO 6721-1 y 10 a 0,05 rad/s y a 177 °C) de 100 Pa.s a 200 Pa.s, preferentemente de 110 Pa.s a 180 Pa.s y más preferentemente de 120 Pa.s a 150 Pa.s. La viscosidad eta0,05 (medida de acuerdo con la ISO 6721-1 y 10 a 0,05 rad/s y a 149 °C) de tales plastómeros o elastómeros se encuentra en el intervalo de 220 Pa.s a 300 Pa.s, preferentemente de 240 Pa.s a 290 Pa.s y más preferentemente de 250 Pa.s a 270 Pa.s.

Los puntos de fusión (medidos con DSC de acuerdo con la ISO 11357-1) de plastómeros o elastómeros basados en etileno adecuados son por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 90 °C y más preferentemente por debajo de 80 °C. Los plastómeros o elastómeros adecuados de etileno y una alfa olefina C4 - C10 tienen un contenido de etileno del 60 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 90 % en peso y más preferentemente del 70 al 88 % en peso.

La distribución de masa molecular Mw/Mn de plastómeros o elastómeros basados en etileno adecuados se encuentra preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,5, preferentemente en el intervalo de 2,5 a 3,5.

Estos plastómeros o elastómeros basados en etileno se pueden preparar mediante procesos conocidos, en un proceso de polimerización de una fase o dos fases, que comprende la polimerización en solución, la polimerización en suspensión, la polimerización en fase gaseosa o combinaciones de las mismas, en presencia de catalizadores de metaloceno adecuados, conocido por las personas expertas en la materia.

Preferentemente, estos plastómeros o elastómeros basados en etileno se preparan mediante un proceso de polimerización en solución de una fase o dos fases, en especial, mediante un proceso de polimerización en solución a alta temperatura, a temperaturas superiores a 100 °C.

Tal proceso se basa esencialmente en la polimerización del monómero y un comonómero adecuado en un disolvente de hidrocarburo líquido en el que el polímero resultante es soluble. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero, como resultado de lo cual se obtiene una solución de polímero. Esta solución se somete a vaporización instantánea con el fin de separar el polímero del monómero sin reaccionar y el disolvente. A continuación, el disolvente se recupera y se recicla en el proceso.

Preferentemente, el proceso de polimerización en solución es un proceso de polimerización en solución a alta temperatura, que usa una temperatura de polimerización de más de 100 °C. Preferentemente, la temperatura de polimerización es de al menos 110 °C, más preferentemente de al menos 150 °C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250 °C.

La presión en tal proceso de polimerización en solución se encuentra preferentemente en un intervalo de 1 a 10 MPa (10 a 100 bares), preferentemente de 1,5 a 10 MPa (15 a 100 bares) y más preferentemente de 2 a 10 MPa (20 a 100 bares).

El disolvente de hidrocarburo líquido usado es preferentemente un hidrocarburo C5-12 que puede estar no sustituido o sustituido con un grupo alquilo C1-4, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Más preferentemente, se usan disolventes de hidrocarburos C6-10 no sustituidos. Una tecnología de solución conocida adecuada para el proceso de acuerdo con la invención es la tecnología COMPACT.

También resulta posible usar una mezcla del plastómero/elastómero de etileno y un copolímero de etileno como materiales de partida. Si se emplea tal mezcla, preferentemente existe un mínimo del 10 % en peso de cada componente en la mezcla, tal como un mínimo del 20 % en peso de cada componente.

Se apreciará que el material de partida de polímero puede contener aditivos de polímeros convencionales. Sin embargo, Si se añaden aditivos antes de la reducción de la viscosidad, podría haber una interacción entre el aditivo y el agente de reducción de la viscosidad. De este modo, se prefiere que los aditivos se añadan al final del proceso de extrusión, antes de que vayan al troquel.

Condiciones de extrusión

Con el fin de aumentar el MFR_2 del material de partida, el proceso de la invención extruye el polímero en condiciones particulares y usando un iniciador de radicales específico. El proceso de extrusión es uno que se lleva a cabo preferentemente usando al menos uno de alta temperatura, alto cizallamiento y alta velocidad. Además, el aumento en cuanto al MFR deseado se puede lograr usando una etapa de extrusión individual. Muchos procesos de la técnica

anterior requieren múltiples extrusiones complejas. Se logra una elevación masiva en cuanto al MFR usando una extrusión individual.
De este modo, la extrusora puede ser una extrusora de monohusillo, una extrusora de doble husillo, tal como una extrusora de doble husillo de corrotación o una extrusora de doble husillo de contrarrotación; o una extrusora de múltiples husillos, tal como una extrusora de anillo. Las extrusoras adecuadas incluyen una extrusora de monohusillo o una extrusora de doble husillo. Especial y preferentemente, la extrusora es una extrusora de doble husillo de corrotación.

Las extrusoras adecuadas normalmente son de 125 a 2.540 cm, preferentemente de 510 a 1.270 cm y más preferentemente de 635 a 1.020 cm de longitud. El tiempo de residencia para la carga de alimentación polimérica en la extrusora es normalmente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 5 minutos, preferentemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 3 minutos.

La extrusora tiene normalmente una pluralidad de zonas de calentamiento. Cabe destacar que, durante el proceso de extrusión, a menudo se genera una cantidad sustancial de calor a partir del calentamiento por cizallamiento. Por tanto, la temperatura de la masa de fusión polimérica en la extrusora puede ser sustancialmente superior a la temperatura establecida en la zona/las zonas de calentamiento en el cilindro del husillo y también puede ser sustancialmente superior a las lecturas de temperatura de zona reales en la extrusora. Además, las lecturas de temperatura de zona reales en las diferentes fases de la extrusora también pueden ser superiores a las temperaturas establecidas en las zonas de calentamiento. Las temperaturas a las que se hace referencia en el presente documento son las temperaturas establecidas en las zonas de calentamiento.

Tales extrusoras son bien conocidas en la técnica y son suministradas, por ejemplo, por Coperion, Japan Steel Works, Krauss Maffei Berstorff o Leisteritz. Una extrusora preferida es una línea de extrusora ZSK32 de Coperion.

La extrusión es preferentemente una extrusión a alta temperatura. Por alta temperatura se entiende que la temperatura de cilindro más alta se establece en un mínimo de 250 °C, preferentemente un mínimo de 300 °C, tal como al menos 310 °C, tal como al menos 325 °C, en especial, al menos 340 °C. Una temperatura de 350 °C es ideal. El límite superior de la extrusora de temperatura de cilindro más alta puede ser de 400 °C.

Preferentemente, esto se traduce en una temperatura de fusión de la masa de fusión polimérica que sale del troquel de al menos 240 °C, preferentemente al menos 290 °C, tal como al menos 310 °C, en especial, al menos 320 °C. Una temperatura de al menos 330 °C es ideal, tal como de 340 °C o más. El límite superior de la temperatura de fusión que sale del troquel puede ser de 390 °C.

En una extrusora preferida de la invención, existen de 10 a 14 cilindros, tal como 12 cilindros. En una realización preferida, la temperatura de extrusión alta se aplica mediante el cilindro 3. Se prefiere que la temperatura de extrusión máxima se aplique mediante el cilindro 3 y se mantenga a lo largo de los cilindros restantes en la extrusora.

La temperatura de la placa de troquel puede ser de 120 °C a 180 °C.

En una realización preferida, el perfil de temperatura se establece preferentemente de la siguiente manera: cilindro 1 a menos de 80 °C, cilindro 2 a entre 80 y 120 °C, cilindro 3 a 12 a 250 °C o más.

En una realización preferida, el perfil de temperatura se establece preferentemente de la siguiente manera: cilindro 1 a 20 °C, cilindro 2 a 100 °C, cilindro 3 a 12 a 350 °C y placa de troquel a 150 °C.

Sin pretender limitarse a teoría alguna, se percibe que las temperaturas más altas conducen a un aumento en cuanto al MFR y, por tanto, una disminución en cuanto al Mw.

También se prefiere que la extrusora se haga funcionar a alta velocidad de husillo. Por alta velocidad de husillo se entiende que el husillo de extrusora gira a una velocidad de al menos 300 rpm, tal como al menos 350 rpm, en especial, al menos 400 rpm. También se pueden emplear velocidades de husillo mucho más altas, tales como de 600 rpm o más, 800 rpm o más o 1.000 rpm o más. El límite superior de la velocidad de husillo está controlado por la extrusora en uso, pero puede ser de 1.300 rpm. Se prefiere el intervalo de 450 a 1.200 rpm. Se prefiere que la velocidad de husillo se mantenga constante a lo largo de todo el proceso.

Sin pretender limitarse a teoría alguna, se percibe que las velocidades de husillo más altas conducen a un aumento en cuanto al MFR y, por tanto, una disminución en cuanto al Mw.

El rendimiento también está vinculado al aumento de MFR. Cuanto más alto es el rendimiento, menor es el aumento de MFR, ya que existe menos oportunidad de que el polímero se someta a las condiciones de reducción de la viscosidad dentro de la extrusora. Por lo tanto, aunque se prefieren altas velocidades de husillo, también se prefiere que los valores de rendimiento se mantengan bajos.

Un rendimiento adecuado en una extrusora industrial podría ser de 5 a 40 kg/h, tal como de 10 a 20 kg/h. Un menor rendimiento conduce a un MFR más alto.

La velocidad de husillo también está vinculada al tiempo de residencia dentro de la extrusora. Las velocidades de husillo más rápidas significan los tiempos de residencia más cortos. Los tiempos de residencia preferidos para el proceso de la invención dentro de la extrusora son de 30 segundos a 1,5 minutos, tales como de 35 segundos a 70 segundos.

En este sentido, los inventores consideran que la entrada de energía específica al proceso es una consideración importante. La entrada de energía específica (SEI) es la cantidad de potencia que se suministra al motor de la extrusora por kg de material de polímero. Las velocidades de husillo más altas significan más potencia para el motor. Una mayor producción requiere más potencia para el motor. Una SEI alta es fundamental para lograr un MFR final alto, tal como se puede observar en la Figura 3. La correlación entre la SEI y el MFR es esencialmente lineal.

La entrada de energía al motor de la extrusora se puede medir a partir de la propia extrusora. Es una producción derivable de la extrusora. Se apreciará que el valor de SEI depende del tamaño y la naturaleza de la extrusora usada. Los valores en el texto se miden usando una ZSK32 de Coperion.

Por tanto, la SEI es preferentemente de al menos 0,2 kWh/kg, preferentemente de al menos 0,4 kWh/kg.

El proceso de la invención también usa preferentemente un alto cizallamiento. El efecto de alto cizallamiento proviene preferentemente de uno o más elementos de husillo de 90° de amasador que se pueden posicionar en la zona de mezclado de la extrusora. Los elementos de husillo de la extrusora y la configuración de husillo están diseñados para promover un fuerte efecto de cizallamiento con un mezclado de fusión optimizado.

La masa de fusión polimérica que sale del troquel de la extrusora se podría recoger en un recipiente cerrado y mantener en un estado líquido para su transporte al cliente y su uso. Sin embargo, preferentemente, la masa de fusión polimérica que sale del troquel de la extrusora se puede peletizar usando técnicas de peletización convencionales. Por lo tanto, un aspecto adicional de la invención es que se peletiza el polímero que sale de la extrusora.

Extrusora

Tal como resulta evidente, la naturaleza de la extrusora es importante. Con más detalle, la extrusora comprende normalmente una zona de alimentación, una zona de fusión, una zona de mezclado y una zona de troquel. Además, la masa de fusión prensada a través del troquel se solidifica y se corta normalmente hasta dar pellas en un peletizador. La extrusora tiene normalmente una relación de longitud a diámetro, L/D, de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 65:1, preferentemente de aproximadamente 8:1 a 60:1. Tal como se conoce bien en la técnica, las extrusoras de doble husillo de corrotación tienen habitualmente una L/D mayor que las extrusoras de doble husillo de contrarrotación. La extrusora puede tener una o más puertos de evacuación o ventilación para la retirada de los componentes gaseosos de la extrusora.

Tales puertos de evacuación se deben colocar en una localización corriente abajo suficiente para permitir un tiempo de reacción suficiente para el iniciador con el polímero. De manera adecuada, el puerto de evacuación se puede localizar dentro del extremo corriente bajo de la zona de fusión o dentro de la zona de mezclado.

Un agente de arrastre, tal como agua, vapor o nitrógeno, se añade de manera adecuada a la extrusora para ayudar a la retirada de los componentes volátiles de la masa de fusión polimérica. Tal agente de arrastre, cuando se usa, se añade corriente arriba del puerto de evacuación o corriente arriba del puerto de evacuación más corriente abajo, si existen múltiples puertos de evacuación.

La extrusora también puede tener uno o más puertos de alimentación para la alimentación de componentes adicionales, tales como polímero, aditivos y similares, en la extrusora. La localización de tales puertos de alimentación adicionales depende del tipo de material añadido a través del puerto.

Zona de alimentación

El polímero se introduce en la extrusora a través de una zona de alimentación. La zona de alimentación dirige el polímero en forma de partículas hacia la zona de fusión. Normalmente, la zona de alimentación está formada de una tolva de alimentación y una tubería de conexión que conecta la tolva a la zona de fusión. Habitualmente, el polímero fluye a través de la zona de alimentación con la acción de gravedad, es decir, en general, en sentido descendente. El tiempo de residencia del polímero (y otros componentes) en la zona de alimentación es normalmente corto, habitualmente de no más de 30 segundos, más a menudo de no más de 20 segundos, tal como de no más de 10 segundos.

Normalmente, el tiempo de residencia es de al menos 0,1 segundos, tal como de un segundo. Si el mezclador no está presente en el proceso, entonces la zona de alimentación de la extrusora puede servir como la localización en la que

se ponen en contacto la corriente de fluido mixto y la corriente de partículas del polímero. Si la zona de alimentación de la extrusora sirve para el contacto de las corrientes, entonces las partículas del polímero de olefina y la corriente de fluido mixto se introducen preferentemente en la tolva de alimentación.

Zona de fusión

La corriente de partículas mixtas se hace pasar desde la zona de alimentación a una zona de fusión. En la zona de fusión, se fusiona el polímero en forma de partículas. Las partículas poliméricas sólidas se transportan mediante el arrastre causado por el husillo de rotación. A continuación, la temperatura aumenta a lo largo de la longitud del husillo a través de la disipación del calor de fricción y aumenta a un nivel por encima de la temperatura de fusión del polímero. De este modo, las partículas sólidas empiezan a fusionarse.

Se prefiere que el husillo en la zona de fusión esté diseñado de manera que el husillo en la zona de fusión se cargue por completo. De este modo, las partículas sólidas forman un lecho compacto en la zona de fusión. Esto se produce cuando hay suficiente generación de presión en el canal de husillo y el canal de husillo se carga por completo. Normalmente, el husillo en la zona de fusión comprende elementos de transporte sin flujo sustancial hacia atrás. Sin embargo, con el fin de lograr un lecho compacto, es posible que sea necesario instalar algunos elementos de barrera o de mezclado hacia atrás en una localización adecuada, por ejemplo, cercana al extremo corriente abajo de la zona de fusión. El diseño de husillo para la obtención de un lecho de partículas compacto se conoce bien en la industria de las extrusoras. El problema se analiza, entre otros, en los párrafos 15 7.2.2 y 8.6.2 de Chris Rauwendaal: "Polymer Extrusion", Carl Hanser Verlag, Múnich 1986.

Debido al calor de fricción, la temperatura aumenta a lo largo de la longitud del husillo y el polímero empieza a fusionarse. El comportamiento de fusión se analiza, por ejemplo, en el libro mencionado anteriormente de Chris Rauwendaal, en el párrafo 7.3, en especial, en 7.3.1.1 y 7.3.2.

Zona de mezclado

Después de la zona de fusión, el polímero se hace pasar a una zona de mezclado. El husillo en la zona de mezclado comprende normalmente una o más secciones de mezclado que comprenden elementos de husillo que proporcionan un determinado grado de flujo hacia atrás. En la zona de mezclado, la masa de fusión polimérica se mezcla para lograr una mezcla homogénea. La zona de mezclado también puede comprender elementos adicionales, tales como una válvula de aguja o una bomba de engranaje.

La temperatura en la zona de mezclado es mayor que la temperatura de fusión del polímero. Además, es necesario que la temperatura sea mayor que la temperatura de descomposición del generador de radicales. Es necesario que la temperatura sea menor que la temperatura de descomposición del polímero.

El tiempo de residencia promedio global en la zona de fusión combinada y la zona de mezclado de la extrusora debe ser preferentemente de al menos aproximadamente 25 segundos y más preferentemente de al menos aproximadamente 30 segundos. Normalmente, el tiempo de residencia promedio no excede los 60 segundos y preferentemente no excede los 55 segundos. Se han obtenido buenos resultados cuando el tiempo de residencia promedio se encontraba dentro del intervalo de 30 a 45 segundos.

Tal como se ha analizado anteriormente, se prefiere retirar el material gaseoso de la extrusora mediante uno o más puertos de evacuación o, tal como estos se denominan a veces, puertos de ventilación. La ventilación del material gaseoso de la extrusora se conoce bien en la industria y se analiza, por ejemplo, en el libro mencionado anteriormente de Chris Rauwendaal, en los párrafos 8.5.2 y 8.5.3.

Resulta posible usar más de un puerto de evacuación. Por ejemplo, puede haber dos puertos, un puerto corriente arriba para la desgasificación del material en bruto y un puerto corriente abajo para la retirada del material volátil restante. Tal disposición resulta ventajosa si existe una gran cantidad de material gaseoso en la extrusora.

Los puertos de ventilación se localizan de manera adecuada en la zona de mezclado. Sin embargo, estos también se pueden localizar en el extremo corriente abajo de la zona de fusión. En especial, si hay múltiples puertos de ventilación, a veces resulta ventajoso tener el puerto más corriente arriba dentro de la zona de fusión y el/los puerto/s posterior/posteriores en la zona de mezclado. También resulta posible añadir un agente de arrastre, tal como agua, vapor, CO_2 o N_2, en la extrusora.

Tal agente de arrastre, cuando se usa, se introduce corriente arriba del puerto de ventilación o, cuando hay múltiples puertos de ventilación, corriente arriba del puerto de ventilación más corriente abajo y corriente abajo del puerto de ventilación corriente arriba. Normalmente, el agente de arrastre se introduce en la zona de mezclado o en el extremo corriente abajo de la zona de fusión. El arrastre se analiza, entre otros, en el párrafo 8.5.2.4 del libro de Chris Rauwendaal, la temperatura debe ser preferentemente de al menos 165 °C, más preferentemente de al menos 170 °C.

La zona de troquel comprende normalmente una placa de troquel, que a veces se denomina también placa perforada y que es un disco de metal espeso que tiene múltiples orificios. Los orificios son paralelos al eje de husillo. El polímero

de olefina en estado de fusión se prensa a través de la placa de troquel. Por tanto, el polímero en estado de fusión forma una multitud de hebras. A continuación, se hacen pasar las hebras al peletizador.

La función de la placa de troquel es detener el movimiento en espiral de la masa de fusión polimérica y obligarla a fluir en una dirección.

La zona de troquel también puede comprender una o más pantallas que normalmente están soportadas por la placa de troquel. Las pantallas se usan para la retirada de material extraño de la masa de fusión polimérica y también para la retirada de geles del polímero. Los geles normalmente son polímero de alto peso molecular no dispersado, por ejemplo, polímero reticulado.

Iniciador de radicales

El iniciador de radicales usado en el proceso de la invención es preferentemente uno que se descompone a alta temperatura, es decir, a al menos 200 °C. Esto significa que la temperatura de descomposición de autoaceleración (SADT en inglés) del iniciador de la invención es preferentemente de al menos 200 °C. Por lo tanto, el iniciador será estable hasta esta temperatura. En general, el iniciador no iniciará la degradación, por lo tanto, hasta que la masa de fusión polimérica haya pasado a través de la extrusora, quizás al cilindro 3.

Si se usa un iniciador que se descompone a una temperatura inferior, el iniciador se descompone demasiado lento o demasiado rápido en el proceso y no se logra el aumento en cuanto al MFR que se requiere. Por ejemplo, los peróxidos pierden actividad muy rápidamente haciéndolos no adecuados para su uso en el proceso de la presente invención. Como alternativa, a lo observado, el iniciador no es un peróxido. Los iniciadores de peróxido se descomponen en general a una temperatura demasiado baja para que sean útiles en la presente invención.

El iniciador de radicales está presente en el proceso de la invención en una cantidad del 0,1 al 2,0 % en peso basándose en la cantidad del polímero de material de partida que está presente, preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso, en especial, del 0,4 al 1,0 % en peso. Por tanto, si se usan 100 g de polímero de material de partida, puede haber de 0,1 a 2,0 g del iniciador de radicales. La cantidad de iniciador de radicales anterior es la cantidad total añadida. Se apreciará que el iniciador de radicales se puede añadir en un lote o en lotes separados en diferentes partes de la extrusora.

Sin embargo, en una realización, se añade todo el iniciador en el inicio del proceso. Por inicio del proceso se entiende que el iniciador de radicales se añade con el polímero de material de partida al primer cilindro de la extrusora.

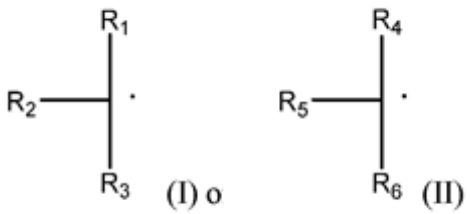
Se prefiere que una parte del iniciador de radicales se añada en el inicio del proceso de extrusión y una parte del iniciador de radicales se añada después en el proceso. En esta realización, se prefiere que la cantidad añadida en el inicio del proceso represente del 30 al 70 % en peso del iniciador de radicales total añadido, tal como del 40 a 60 % en peso, tal como aproximadamente el 50 % en peso del iniciador de radicales añadido. Se prefiere que la cantidad añadida después del inicio del proceso represente del 30 al 70 % en peso del iniciador de radicales añadido, tal como del 40 a 60 % en peso, tal como aproximadamente el 50 % en peso del iniciador de radicales añadido.

El iniciador de radicales añadido después en el proceso se puede añadir a cualquier cilindro posterior en el proceso de extrusión, tal como el 4°, 5°, 6° o 7° cilindro, en especial, el 6° cilindro. En un ajuste preferido hay 12 cilindros.

El polímero de material de partida se dosifica en la tolva principal de la extrusora. El iniciador de radicales se dosifica preferentemente de una vez al primer cilindro de la extrusora o tanto en el primero como el sexto cilindros a la misma vez basándose en la división en mitades de su cantidad.

La cantidad de iniciador añadido se puede usar para controlar el MFR del polímero final. Las cantidades superiores de iniciador tienden a conducir a valores de MFR superiores.

El iniciador de radicales usado en la invención no es preferentemente un peróxido. Preferentemente, el iniciador es al menos un compuesto (C) que es capaz de descomponerse térmicamente hasta dar radicales libres basados en carbono mediante la rotura de al menos un enlace sencillo, como un enlace sencillo de carbono-carbono o un enlace de carbono-hidrógeno. Los radicales libres basados en carbono tienen preferentemente la Fórmula (I) o (II)

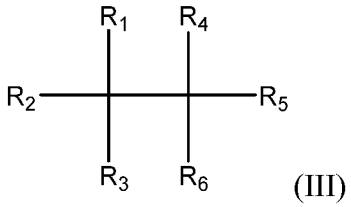


En la Fórmula (I) cada uno de R_1, R_2 y R_3 se puede seleccionar, de manera independiente, de hidrógeno, hidrocarburos saturados o monoinsaturados de cadena lineal, ramificados o cíclicos sustituidos o no sustituidos con 1 a 12 átomos de C, hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos con 6 a 12 átomos de C o grupos carboxilato COOX, siendo X un grupo alquilo C1-C6, mientras que al menos uno de R_1, R_2 y R_3 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C.

En la Fórmula (II), R_4 y R_6 se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y R_5 se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y en la que al menos uno de R_4, R_5 y R_6 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C.

Los radicales libres basados en carbono adecuados de Fórmula (I) o (II) se conocen, por ejemplo, a través de Chemicals Reviews, 2014, 114, pág. 5013, Figura 1, los radicales R1 a R61. Preferentemente, cada uno de R_1 y R_3 se puede seleccionar, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y R_2 se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C.

Tal como se ha indicado anteriormente, al menos uno de los grupos R_1, R_2 y R_3 o R_4, R_5 y R_6 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C. Los radicales libres basados en carbono de Fórmula (I) o Fórmula (II) que son adecuados en la presente invención, por tanto, se generan preferentemente a partir de uno o más compuestos (C) de la Fórmula (III)

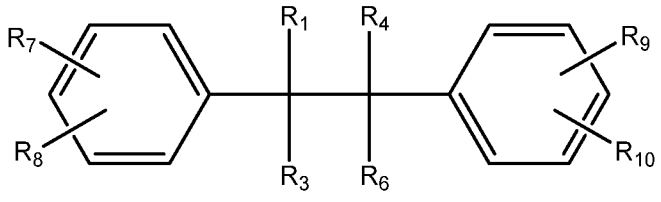


(III)

en la que cada uno de R_1, R_3, R_4 y R_6 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y cada uno de R_2 y R_5 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y en la que al menos uno de R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C.

El compuesto (C) de Fórmula (III) puede tener una estructura simétrica, así como asimétrica. Más preferentemente, cada uno de R_2 y R_5 se selecciona, de manera independiente, de un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C y, aún más preferentemente, del grupo que consiste en grupos arilo sustituidos y no sustituidos con 6 a 10 átomos de C y cada uno de R_1, R_3, R_4 y R_6 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo C1-C6.

Incluso más preferentemente, los compuestos (C) tienen la Fórmula (IV)



(IV)

en la que cada uno de R_7, R_8, R_9 y R_{10} se selecciona, de manera independiente, de un grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, grupo alquilo C1-6, grupos alcoxi C1-2, un grupo nitrilo y un átomo de halógeno y en la que cada uno de R_1, R_3, R_4 y R_6 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo C1-6.

En una realización todavía más preferida, dicho compuesto (C) se selecciona del grupo que consiste en 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 2,3-dipropil-2,3-difenilbutano, 2,3-dibutil-2,3-difenilbutano, 2,3-dihexil-2,3-difenilbutano, 2-metil-3-etil-2,3-difenilbutano, 2-metil-2,3-difenilbutano, 2,3-difenilbutano, 2,3-dimetil-2,3-di-(pmetoxifenil)-butano, 2,3-dimetil-2,3-di-(pmetilfenil)-butano, 2,3-dimetil-2-metilfenil-3-(p 2'3'-dimetil-3'-metilfenil-butil)-fenil-butano, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 3,4-dietil-3,4-difenilhexano, 3,4-dipropil-3,4-difenilhexano, 4,5-dipropil-4,5-difeniloctano, 2,3-diisobutil-2,3-difenilbutano, 3,4-diisobutil-3,4-5 difenilhexano, 2,3-dimetil-2,3-di p(tbutil)-fenil-butano, 5,6-dimetil-5,6difenildecano, 6,7-dimetil-6,7-difenildodecano, 7,8-dimetil-7,8-di(metoxifenil)-tetra-decano, 2,3-dietil-2,3-difenilbutano, 2,3-dimetil-2,3-di(p-clorofenil)butano, 2,3-dimetil-2,3-di(p-yodofenil)butano y 2,3-dimetil-2,3-di(p-nitrofenil)butano.

Lo más preferentemente, el compuesto (C) se selecciona del grupo que consiste en 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano y 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano.

Polímero de extrusión posterior final

El material de polímero que sale de la extrusora es considerablemente superior en cuanto al MFR e inferior en cuanto al Mw al material de partida. El polímero final tendrá un MFR_2 de al menos 200 g/10 min. El aumento en cuanto al MFR_2 es preferentemente al menos 3 veces (es decir, 3 veces superior al material de partida). Por lo tanto, en una realización preferida:

MFR_2 final > 3 veces el MFR_2de inicio

Más preferentemente

MFR_2 final > 4 veces el MFR_2de inicio;

más preferentemente

MFR_2 final > 4,5 veces el MFR_2de inicio;

o incluso

MFR_2 final > 5 veces el MFR_2de inicio

En los casos en los que el MFR_2 del material de partida es bajo, por ejemplo, menor de 10 g/10 min, el aumento en cuanto al MFR_2 puede ser incluso más notable. Por lo tanto, en realizaciones de la invención, el aumento en cuanto al MFR_2 puede ser 10 veces o más, tal como 20 veces o más. Los aumentos en cuanto al MFR indicados en los ejemplos para los plastómeros o elastómeros de MFR bajo son espectaculares.

Como alternativa a lo observado, el aumento de MFR logrado usando el proceso de la invención es preferentemente de al menos 150 g/10 min, tal como de al menos 200 g/10 min, más preferentemente de al menos 250 g/10 min, en especial, de al menos 300 g/10 min. En algunas realizaciones, se puede aumentar el MFR_2 en 400 g/10 min o más.

Los valores de MFR_2 finales preferidos, independientemente del polímero de material de partida, son de 300 g/10 min o más, tal como de 350 g/10 min o más, en especial, de 400 g/10 min o más, más especialmente de 450 g/10 min o más, tal como de 500 g/10 min o más. Los valores de 600 g/10 min o más también son posibles. En especial, se prefiere que el MFR_2 final sea de entre 500 y 1.300 g/10 min.

También resulta importante que el material de polímero final no presente reticulación. El grado de reticulación del polímero final es preferentemente menor del 0,5 % en peso (determinado como XHU, tal como se explica en los ejemplos), tal como menor del 0,4 % en peso, preferentemente menor del 0,3 % en peso. En algunas realizaciones, la reticulación puede ser del 0,1 % en peso o menos, tal como del 0,05 % en peso o menos.

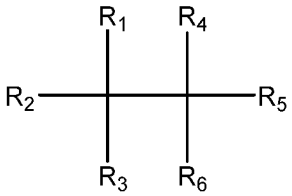
La densidad del polímero final (también conocido como el polímero con reducción de la viscosidad) permanece esencialmente sin cambios. El polímero final es preferentemente un LLDPE que tiene una densidad de 910 a 940 kg/m^3, preferentemente de 915 a 935 kg/m^3 o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3. Preferentemente, los plastómeros o elastómeros basados en etileno tienen una densidad (ISO 1183) en el intervalo de 860 a 900 kg/m^3 y, más preferentemente, en el intervalo de 870 a 890 kg/m^3 después de la extrusión.

También resulta notable que el valor de Mw/Mn del polímero parece no cambiar. Por tanto, la Mw/Mn se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,5 a 4,0 después de la extrusión. Los valores de extrusión previa desglosados anteriormente se aplican, por lo tanto, al polímero de extrusión posterior también.

Los puntos de fusión (medidos con DSC de acuerdo con la ISO 11357-1) de los plastómeros o elastómeros con reducción de la viscosidad son por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 90 °C y más preferentemente

por debajo de 85 °C. Un punto de fusión preferido para el copolímero de etileno, tal como un LLDPE, es de 120 °C o menos.

Ya que el polímero final de la invención se deriva de un proceso de reducción de la viscosidad en lugar de directamente del proceso de polimerización, es probable que el polímero contenga residuos que se derivan del iniciador. Por ejemplo, cuando el iniciador es uno de la Fórmula (III) anterior,



el radical se regenera mediante la fisión del enlace de C-C, dejando los grupos radicales $R_1R_2R_3C\cdot$ y $R_4R_5R_6C\cdot$ Como estos radicales adquieren un protón, el compuesto resultante se puede detectar como impureza en el polímero final. Los métodos de detección incluyen RMN. La detección de este compuesto confirma que el polímero se deriva de la reducción de la viscosidad en lugar de la síntesis directa.

El radical $R_1R_2R_3C\cdot$ o $R_4R_5R_6C\cdot$ también se puede unir a la cadena de polímero.

El polímero final también se puede reciclar de manera fácil.

Asimismo, los plastómeros o elastómeros de etileno con reducción de la viscosidad tienen preferentemente una viscosidad eta0,05 (medida de acuerdo con la ISO 6721-1 y 10 a 0,05 rad/s y a 190 °C) de 10 Pa.s a 40 Pa.s, preferentemente de 11 Pa.s a 35 Pa.s y más preferentemente de 12 Pa.s a 32 Pa.s.

El polímero con reducción de la viscosidad de la invención se presenta en general en un color de tono blanco sin la necesidad de añadir agentes de reducción de color. No existe amarillez de ninguna manera. La ausencia de amarillez implica que el polímero con reducción de la viscosidad ha resistido cualquier degradación. La amarillez a menudo está causada por la generación de grupos carbonilo y la ausencia de este color no muestra ninguna degradación en el polímero.

El polímero final puede tener aditivos adicionales añadidos al mismo si se desea, sin embargo, normalmente no lo requiere. Sin embargo, pueden estar presentes cantidades menores de aditivos, tales como pigmentos, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, cargas, antioxidantes, etc.

Aplicaciones

En particular, se prefiere que el polímero final de la invención se emplee en composiciones de adhesivo de fusión en caliente. Por lo tanto, observado desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de adhesivo de fusión en caliente que comprende:

un copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más o
un plastómero o elastómero (A) de etileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más; y, opcionalmente,
uno o más adherentes (B);
uno o más plastificantes (C); y/o
una o más ceras (D).

El polímero (A) es preferentemente un plastómero o elastómero de etileno.

Por lo tanto, el plastómero o elastómero (A) con reducción de la viscosidad puede ser el único componente del adhesivo de fusión en caliente o la composición puede comprender todos los adherentes (B), plastificantes (C) y ceras (D).

Por lo tanto, el plastómero o elastómero (A) de etileno con reducción de la viscosidad puede contener del 10 al 100 % en peso del HMA.

El adherente (B) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en resina alifática, alicíclica y aromática y material modificado y derivados hidrogenados de la misma, colofonia y materiales modificados y derivados de colofonia, terpenos y materiales modificados y derivados de terpenos. El adherente puede ser una de las resinas anteriores o puede ser una combinación de más de una de las resinas anteriores.

Por tanto, tal como se usa en el presente documento, el término "adherente" incluye:

(a) resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticas y cicloalifáticas que tienen puntos de reblandecimiento de anillo y bola de 10 °C a 160 °C, tal como se determina mediante el método de la ASTM E28-58T, resultando estas últimas resinas de la polimerización de monómeros que consisten principalmente en olefinas y diolefinas alifáticas y/o cicloalifáticas; también se incluyen las resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticas y cicloalifáticas hidrogenadas; los ejemplos de tales resinas disponibles en el mercado basadas en una fracción de olefina C5 de este tipo son la resina adherente Piccotac 95 comercializada por Hercules Corp. y el sólido Escoreze 1310LC por ExxonMobil Chemical Company;
(b) resinas de hidrocarburos de petróleo aromáticas y los derivados hidrogenados de las mismas;
(c) resinas de hidrocarburos derivados del petróleo alifáticas/aromáticas y los derivados hidrogenados de las mismas;
(d) resinas cicloalifáticas modificadas aromáticas y los derivados hidrogenados de las mismas;
(e) resinas de politerpeno que tienen un punto de reblandecimiento de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 140 °C, resultando, en general, estas últimas resinas de politerpeno de la polimerización de hidrocarburos de terpeno, tales como el mono-terpeno conocido como pineno, en presencia de catalizadores Friedel-Crafts a temperaturas moderadamente bajas; también se incluyen las resinas de politerpeno hidrogenadas;
(f) copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, α-metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno;
(g) colofonia natural y modificada, tal como, por ejemplo, colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de aceite de resina, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada;
(h) ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonia natural y modificada, tales como, por ejemplo, el éster de glicerol de colofonia de madera pálida, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia de madera pálida, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, el éster de pentaeritritol de colofonia de aceite de resina y el éster de pentaeritritol modificado fenólico de colofonia;
(i) resinas de terpeno modificadas fenólicas, tales como, por ejemplo, el producto de resina que resulta de la condensación en un medio ácido de un terpeno y un fenol.

Las mezclas de dos o más de los adherentes descritos anteriormente se puede requerir para algunas formulaciones.

Preferentemente, los adherentes se pueden seleccionar de cualquiera de los tipos no polares, que están disponibles en el mercado, por ejemplo, Eastotac a través de Eastman Chemical Co., Escoreze a través de Exxon Chemical Co., Wingtack a través de Goodyear Chemical Co., Hercolite a través de Hercules Inc., Zonatac a través de Arizona Chemical Co. Las resinas preferidas son resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticas, cuyos ejemplos se basan en olefinas C5, tales como Hercotac 1148, disponible a través de Hercules Corp. Los más preferidos son los productos no polares que se basan en di-ciclo-penta-dieno (DCPD) hidrogenado o derivados aromáticamente modificados de los mismos con puntos de reblandecimiento por encima de 70 °C.

Los ejemplos de tales resinas son Escoreze 5400 y Escoreze 5600 comercializados por ExxonMobil Chemical company.

Si están presentes uno o más adherentes como componente B en la composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención, la cantidad de componente B se encuentra en el intervalo del 10 al 70 % en peso (basándose en el peso total de la composición), preferentemente en el intervalo del 15 al 60 % en peso.

La composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención, adicionalmente, puede comprender, opcionalmente, plastificante/s (C) y/o un componente/s de cera (D).

El/los plastificante/s que se pueden utilizar en el adhesivo de fusión en caliente de la presente invención proporcionan control de la viscosidad y humectación y adhesión específica a sustratos enlazados. Estos plastificantes se seleccionan de un grupo que comprende aceites de parafina, parafinas cloradas, ftalatos y ésteres de adipato, oligómeros de polipropileno, polibutenos, poliisopreno, polibutadieno y poliisopreno hidrogenado, ésteres de benzoato (por ejemplo, dimetanol dibenzoato de 1,4-ciclohexano, tribenzoato de glicerilo o tetrabenzoato de pentaeritritol) y aceites vegetales y animales y derivados de los mismos y mezclas de dos o más de cualquiera de los anteriores.

El plastificante primario preferido es un benzoato o aceite parafínico, una calidad comercial de aceite parafínico usada ampliamente está disponible a través de Witco con el nombre comercial aceite Kaydol.

Los plastificantes pueden representar ampliamente de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 60 % en peso del adhesivo de fusión en caliente de la presente invención y representan preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 partes en peso del adhesivo de fusión en caliente de la presente invención.

El/los componente/s de cera también se pueden utilizar, opcionalmente, en la presente invención. Los componentes de cera son útiles en adhesivos de fusión en caliente de múltiples fines, en la medida en que estos componentes ofrecen humectación adicional y resistencia adicional a la fluencia en uniones elásticas espumadas. Estos aditivos de

cera se pueden seleccionar de un grupo compuesto de cera de parafina, cera microcristalina, cera Fischer-Tropsch, ceras de amidas grasas, cera de polietileno, cera de vinil acetato de etileno, cera de polietileno oxidada, aceite de ricino hidrogenado y derivados del mismo, cera de polipropileno y mezclas de dos o más de cualquiera de los anteriores. Las ceras preferidas en la presente invención se seleccionan de un grupo de ceras de polietileno oxidadas, de las que una calidad comercial está disponible a través de Allied Signal con el nombre comercial AC-395. El/los componente/s de cera pueden representar del 0 a aproximadamente el 10 % en peso del adhesivo de fusión en caliente de la presente invención y representan preferentemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 7 % en peso del adhesivo de fusión en caliente de la presente invención.

Por tanto, el adhesivo de fusión en caliente puede estar compuesto de

(A) al menos plastómeros o elastómeros con reducción de la viscosidad, tal como se han definido anteriormente, en una cantidad del 10 al 80 % en peso; y
(B) uno o más adherentes en una cantidad del 10 al 70 % en peso y
(C) uno o más plastificantes en una cantidad del 0 al 60 % en peso y/o
(D) una o más ceras en una cantidad del 0 al 10 % en peso.

En caso necesario, la composición de adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención puede contener, adicionalmente, diversos aditivos. Los ejemplos de los diversos aditivos incluyen un estabilizante y una carga de partículas finas.

El "estabilizante" se mezcla para proporcionar estabilidad del adhesivo de fusión en caliente mediante la prevención de la disminución en cuanto al peso molecular, la gelificación, la coloración y la generación de olor del adhesivo de fusión en caliente debido al calor y no existe ninguna limitación particular sobre el estabilizante siempre que se pueda obtener el adhesivo de fusión en caliente objetivo de la presente invención. Los ejemplos del "estabilizante" incluyen un antioxidante y un absorbente de rayos ultravioleta.

El "absorbente de rayos ultravioleta" se usa para mejorar la resistencia a la luz del adhesivo de fusión en caliente.

El "antioxidante" se usa para prevenir la degradación por oxidación del adhesivo de fusión en caliente.

El antioxidante y el absorbente de rayos ultravioleta se usan habitualmente en productos desechables y se pueden usar sin limitación particular siempre que se puedan obtener los productos desechables objetivo mencionados a continuación.

Los ejemplos del antioxidante incluyen un antioxidante basado en fenol, un antioxidante basado en azufre y un antioxidante basado en fósforo. Los ejemplos del absorbente de rayos ultravioleta incluyen un absorbente de rayos ultravioleta basado en benzotriazol y un absorbente de rayos ultravioleta basado en benzofenona. También resulta posible añadir un estabilizante basado en lactona. Estos aditivos se pueden usar solos o en combinación.

Resulta posible usar, como estabilizante, los productos disponibles en el mercado. Los ejemplos de los mismos incluyen SUMILIZER GM (nombre comercial), SUMILIZER TPD (nombre comercial) y SUMILIZER TPS (nombre comercial) fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd.; IRGANOX 1010 (nombre comercial), IRGANOX HP2225FF (nombre comercial), IRGAFOS 168 (nombre comercial) y IRGANOX 1520 (nombre comercial) fabricados por Ciba Specialty Chemicals Inc.; y JF77 (nombre comercial) fabricado por Johoku Chemical Co., Ltd. Estos estabilizantes se pueden usar solos o en combinación.

El adhesivo de fusión en caliente para productos desechables de la presente invención puede incluir, adicionalmente, una carga de partículas finas. Se puede usar una carga de partículas finas usada habitualmente y no existe ninguna limitación particular siempre que se pueda obtener el adhesivo de fusión en caliente objetivo de la presente invención.

Los ejemplos de la "carga de partículas finas" incluyen mica, carbonato de calcio, caolín, talco, óxido de titanio, tierra de diatomeas, resina basada en urea, perlas de estireno, arcilla calcinada, almidón y similares. Estas partículas tienen preferentemente una forma esférica y no existe ninguna limitación particular sobre el tamaño (diámetro en el caso de una forma esférica).

La composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención se puede producir mediante el mezclado del componente (A) con el componente (B) opcional, el mezclado, opcionalmente, de los componentes (C) y/o el componente (D), en caso necesario, la adición de los diversos aditivos y la fusión de la mezcla con calentamiento, seguida de mezclado. De manera específica, el adhesivo de fusión en caliente se puede producir mediante la carga de los componentes anteriores en un recipiente de mezclado en estado de fusión equipado con un agitador, seguida del calentamiento y el mezclado.

La composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención tiene muchas propiedades ventajosas, tales como:

◦ un alto MFR significa un alto flujo para una lograr una buena humectabilidad y, por lo tanto, proporciona una mayor resistencia a la adhesión en sustratos de baja energía
◦ una amplia aplicabilidad de temperatura
◦ ninguna formación de gel
◦ ninguna formación de color
◦ ninguna liberación de ácido durante el proceso de aplicación
◦ una buena adhesión a los sustratos a temperatura extremadamente baja

La composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención se puede aplicar a un sustrato deseado mediante cualquier método conocido en la técnica e incluye, sin limitación, recubrimiento con rodillo, teñido, cepillado en seco, recubrimiento por inmersión, pulverización, recubrimiento por contacto, pulverización por remolino, impresión (por ejemplo, impresión por chorro de tinta), flexográfica, extrusión, pulverización atomizada, huecograbado (transferencia de rueda de patrón), electrostática, deposición con vapor, desfibrado y/o impresión serigráfica.

La composición de adhesivo de fusión en caliente de la invención es útil como adhesivos de construcción, adhesivos de núcleo o adhesivos elásticos y es particularmente adecuada para su uso en aplicaciones de envasado y productos desechables.

Los ejemplos de productos desechables son pañales, productos para la incontinencia de adultos, cubrecolchones, compresas sanitarias, sábanas, batas de hospital, gorros de quirófano, cortinas o ropa blanca y similares.

Las aplicaciones de envasado son, por ejemplo, como el envasado de líquidos para leche, zumo, vino y otros líquidos, el envasado flexible para alimentos como carne y queso y productos médicos, el envasado rígido como cartones de detergentes, tablas de tazas y platos para uso en horno o microondas o el envasado para alimentos esterilizables, pero también para aplicaciones industriales o de papel fotográfico como envolturas de resma y de rollo de papel.

Además, la composición de adhesivo de fusión en caliente de la invención se puede usar en el campo de la encuadernación, los muebles, el calzado y el transporte.

Los polímeros de la invención también pueden tener utilidad en aplicaciones de unión por hilatura o soplado por fusión, preferentemente de soplado por fusión. Por ejemplo, los polímeros se pueden usar en bandas sopladas por fusión. Las estructuras no tejidas pueden consistir en fibras sopladas por fusión, normalmente fabricadas en un proceso de una etapa en el que el aire a alta velocidad sopla una reina termoplástica fusionada desde una punta del troquel de la extrusora a una cinta transportadora o pantalla de recogida para formar una banda de autoenlazado de fibra fina.

Los procesos y los aparatos empleados para la producción de fibras sopladas por fusión y las resultantes bandas no tejidas se conocen bien en la técnica. La tecnología de soplado por fusión se puede usar para la producción de bandas de fibra de luz a partir de polímeros de la invención. Las fibras sopladas por fusión son fibras formadas mediante la extrusión de un material polimérico en estado de fusión a través de una pluralidad de capilares de troquel finos, habitualmente circulares, en forma de hebras o filamentos en estado de fusión en corrientes de gas (por ejemplo, aire) convergentes, habitualmente calientes y de alta velocidad para atenuar los filamentos de material en estado de fusión y formar fibras. Durante el proceso de soplado por fusión, los diámetros de los filamentos en estado de fusión están reducidos por el aire de estiramiento a un tamaño deseado. Posteriormente, las fibras sopladas se transportan mediante la corriente de gas de alta velocidad y se depositan sobre una superficie de recolección (cinta transportadora o pantalla de recogida) para formar una banda de fibras sopladas por fusión distribuidas de forma aleatoria.

En el proceso se usan bombas de medición para bombear el material polimérico en estado de fusión al sistema de distribución, es decir, los capilares de troquel. La principal ventaja del proceso de soplado por fusión es que se pueden preparar fibras muy finas y bandas sopladas por fusión muy ligeras de peso con una uniformidad excelente. El resultado es una banda soplada por fusión blanda con excelentes propiedades de barrera, lo que significa características de filtración eficaces y resistencia a la penetración de líquidos acuosos. En otras palabras, el "soplado por fusión" que proporciona el proceso distingue tales fibras producidas de las fibras producidas mediante una tecnología diferente. De manera más precisa, las "fibras sopladas por fusión" son muy finas y tienen diámetros no logrados con otros procesos de fibras. Asimismo, las bandas hechas de tales fibras sopladas por fusión son más blandas y tienen menor peso en comparación con las bandas del mismo espesor, pero producidas mediante otras tecnologías, como el proceso de unión por hilatura.

Por consiguiente, la fibra soplada por fusión de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente un diámetro promedio medido con microscopía electrónica de barrido (SEM en inglés) de no más de 50 µm, como por debajo de 40 µm, más preferentemente de no más de 35 µm.

Sin embargo, los polímeros descritos en el presente documento también tienen utilidad en otros campos, tales como vehículos para mezclas madre, lubricantes, por ejemplo, en un proceso de extrusión.

En una realización preferida adicional, se puede combinar un plastómero o elastómero con reducción de la viscosidad de la invención con un material no de plastómero ni de elastómero con reducción de la viscosidad, tal como un LLDPE

con reducción de la viscosidad. Esta composición puede conllevar propiedades ventajosas e interesante significativas, en especial, en las aplicaciones mencionadas anteriormente. El componente de plastómero o elastómero con reducción de la viscosidad posee baja temperatura de fusión, bajo peso molecular y buena resistencia adhesiva, mientras que el material no de plastómero ni de elastómero con reducción de la viscosidad posee, por ejemplo, buena resistencia cohesiva y miscibilidad, etc.

A continuación, se describirá la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y figuras.
La Figura 1 muestra la distribución de peso molecular (mediante GPC) del material del Ej 1 (d 882 y MFR2 85) antes y después de la reducción de la viscosidad; también en comparación con el material Dow "en el reactor" Affinity GA1900 (MFR2 ~ 1.000):

Material	Mw/Mn (GPC)
IE6 (MFR ~ 635,6)	2,65
Plastómero de etileno-octeno (MFR~85)	2,60
Dow Affinity GA1900 (MFR~1.000)	2,04

La Figura 2 muestra la distribución de peso molecular (mediante GPC) del material del Ej 2 (d 870 y MFR2 7) antes y después de la reducción de la viscosidad que muestra propiedades bastante similares a las del Ej 1 (d 882 y MFR2 85).
La Figura 3 muestra la relación entre el MFR y la SEI. Resulta evidente que a medida que aumenta la SEI, aumenta el MFR.

Métodos de ensayo:

El MFR_2 (190 °C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

La densidad se mide de acuerdo con la ISO 1183.

Temperatura de fusión Tm

La temperatura de fusión Tm se midió con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC en inglés) TA Instruments Q2000 de acuerdo con la ISO 11357/3 en muestras de 5 a 10 mg. Las temperaturas se obtuvieron en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min entre 30 °C y 180 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y exotermas en el ciclo de enfriamiento y el segundo ciclo de calentamiento, respectivamente.

El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y la polidispersidad (Mw/Mn) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular promedio en peso Mw y la polidispersidad (Mw/Mn), en los que el Mn es el peso molecular promedio en número y el Mw es el peso molecular promedio en peso), se mide mediante un método basado en la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Un instrumento GPCV 2000 Waters Alliance, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, se usó con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) a través de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-di terc butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de una solución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno amplios bien caracterizados. Se prepararon todas las muestras mediante la disolución de 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que en la fase móvil) y su mantenimiento durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

El contenido de comonómero en polietileno se midió de una manera conocida basándose en la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR en inglés) calibrada con RMN-13C, usando un espectrómetro de IR Nicolet Magna 550 junto con el software de FTIR Nicolet Omnic. Las películas que tenían un espesor de aproximadamente 250 µm se moldearon por compresión a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonómero. El contenido de comonómero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1.430 a 1.100 cm-1. La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección del denominado momento basal corto o largo o ambos. El momento basal corto se extiende en aproximadamente 1.410 - 1.320 cm-1 a través de los puntos mínimos y el momento basal largo aproximadamente entre 1.410 y 1.220 cm-1. Resulta necesario realizar, de manera específica, las calibraciones para cada tipo de momento basal. Además, es necesario que el contenido de comonómero de la muestra no conocida se encuentre dentro del intervalo del contenido de comonómero de las muestras de calibración.

Viscosidad eta0,05

La caracterización de las masas de fusión poliméricas mediante las mediciones dinámicas de cizallamiento cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro de rotación con control de tensión Anton Paar 10 MCR501, usando una geometría de placa cónica (diámetro de 25 mm, angular de 1° del cono). Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por compresión, usando atmósfera de nitrógeno y estableciendo una presión dentro del régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de cizallamiento oscilatorio se realizaron a una temperatura de 190 °C aplicando una frecuencia de 0,05 rad/s y estableciendo un espacio de 1,3 mm. Los valores de viscosidad (η*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω). De este modo, se usó, por ejemplo, η*0,05 rad/s (eta0,05) como abreviación de la viscosidad a la frecuencia de 0,05 rad/s. Los valores se determinan por medio de un procedimiento de interpolación de un solo punto, tal como se define en el software de Rheoplus, la opción de Rheoplus "-Interpolar los valores y a los valores x del parámetro", y se aplicó el "tipo de interpolación logarítmica".

XHU

Se pesaron aproximadamente 0,5 g del polímero (mp) y se pusieron en una malla de metal (mm), que se pesa (mp-mm). El polímero en la malla se extrae en un aparato Soxhlet con xileno en ebullición durante 5 horas. A continuación, el eluyente se reemplaza con xileno nuevo y se continúa la ebullición durante otra hora. Posteriormente, la malla se seca y se pesa de nuevo (mXHU+mm).

La masa del xileno insoluble en caliente (mXHU) obtenido mediante la Fórmula (mXHU+mm)-mm=mXHU se pone en relación con el peso del polímero para obtener la fracción de insoluble de xileno mXHU/mp.

Materiales usados:

Se usó un plastómero de etileno-octeno en los experimentos. El plastómero se produce en un proceso de polimerización en solución (compacto) usando un catalizador de metaloceno y tiene las siguientes propiedades, tal como se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad	Kg/m^3	882
MFR2	g/10 min	85
Punto de fusión	°C	76
Contenido de C8	% en peso	26,8
Contenido de C2	% en peso	73,2
MWD		2,6

Condiciones de extrusión:

El plastómero de la Tabla 1 se sometió a un proceso de extrusión de una etapa en presencia de un iniciador de radicales, Perkadox 30 (Akzo Nobel), usado en un estado sólido.

La extrusora usada fue una W&P ZSK 32 MC Plus de Coperion. El perfil de temperatura se establece de la siguiente manera: cilindro 1 a 20 °C, cilindro 2 a 100 °C, cilindro 3 a 12 a 350 °C y placa de troquel a 150 °C.

La velocidad de husillo varía entre 450 y 1.200 revoluciones por minuto y el rendimiento se mantiene en el intervalo de 10-30 kg/hora.

El polímero principal se dosifica en la tolva principal de la extrusora. El iniciador de radicales se dosifica de una vez al primer cilindro de la extrusora o tanto en el primero como el sexto cilindros a la misma vez basándose en la división en mitades de su cantidad.

El material con reducción de la viscosidad que sale del troquel de la extrusora se tomó para la medición del MFR.

Como la temperatura de cilindro se estableció a 350 °C, la temperatura de fusión de polímero que salía del troquel fue de al menos 335 °C.

En la Tabla 2 se explican detalles adicionales del proceso de extrusión.

Ejemplos 1 a 5

Tabla 2:

Ciclo	MFR2 inicial	Velocidad de husillo, rpm	Rendimiento, kg/h	Contenido de R.I. en el 1er cilindro, % en peso	Contenido de R.I. en el 6º cilindro, % en peso	Temperatura de fusión en la salida del troquel, °C	Tiempo de residencia, s	SEI, kWh/kg	Eta (0,05 rad/s) a 190 °C, Pa.s	MFR2 final	Reticulación (XHU), % en peso
C1	85	450	20			340	60	0,25	88	116,3	0,09
IE1	85	450	20	0,2		337	60	0,25	27	319,8	0,15
IE2	85	450	20	0,2	0,2	338	60	0,25	26	337,3	0,05
IE3	85	1.200	30	0,2		349	40	0,37	25	433,3	0,28
IE4	85	1.200	20	0,2	0,2	359	40	0,37	31	361,5	0,00
IE5	85	1.200	20	0,4	0,4	340	40	0,40	17	507,0	0,01

R.I. significa Iniciador de Radicales
XHU significa xilol insoluble en caliente

Los ejemplos demuestran que se puede lograr un MFR final (190 °C/2,16 kg) de 500 g/10 min basándose en el MFR de inicio de 85 g/10 min. Además, los valores de MFR final se pueden controlar. Un contenido de iniciador más alto conduce a un MFR más alto. Una velocidad de husillo más alta conduce a un MFR más alto. Una SEI más alta conduce a un MFR más alto.

Ejemplos 6 a 9

El experimento se repitió usando diferentes plastómeros/elastómeros de partida, pero las mismas condiciones de extrusión generales. Los plastómeros/elastómeros usados en el Ejemplo 2 son:

- *Plastómero del Ej 6 con una densidad de 882 kg/m^3 y un MFR2 de 85 g/10 min.*
- *Plastómero del Ej 7 + 8 con una densidad de 882 kg/m^3 y un MFR2 de 6,6 g/10 min.*
- *Plastómero del Ej 9 con una densidad de 870 kg/m^3 y un MFR2 de 7,0 g/10 min.*

Estos plastómeros/elastómeros de etileno-octeno se produjeron en un proceso de polimerización en solución (compacto) usando un catalizador de metaloceno.

Tabla 3:

Ciclo	Densidad/ MFR2	Velocidad de husillo, rpm	Rendimiento, kg/h	Cont. de R.I. en el 1er cilindro, % en peso	Cont. de R.I. en el 6ºcilindro, % en peso	Temperatura de fusión en la salida del troquel, °C	Tiempo de residencia, s	SEI, kWh/kg	Eta (0,05 rad/s) a 190 °C, Pa.s	MFR2 final	Reticulación (XHU), % en peso
IE6	882 / 85	1.200	20	0,8		347	45	0,40	14	635,6	
IE7	882/6,6	1.200	20	0,4	0,4	341	44	0,50	16	712,3	0,005
IE8	882/6,6	450	10	0,4	0,4	338	95	0,42	24	490,1	0,005
IE9	870/7,0	1.200	20	0,8		342	46	0,46	18	560,5	0,12

Los ejemplos demuestran que los valores de MFR más altos también se pueden lograr cuando el MFR inicial es mucho más bajo que 85 g/10 min.

Se realizó la observación visual del producto y todas las muestras con reducción de la viscosidad tuvieron un color/tono blanco con ausencia de amarillez.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales no de peróxido para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más.

2. Un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales que se descompone a una temperatura mayor de 200 °C para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más.

3. Un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir en una extrusora un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales no de peróxido para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más;

en el que dicha extrusora se hace funcionar con una velocidad de husillo de 300 a 1.400 rpm.

4. Un proceso para el aumento del MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que comprende:

(I) extrudir un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales no de peróxido para producir un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 que es de 200 g/10 min o más superior al MFR_2 antes de la extrusión.

5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el MFR_2 del copolímero de polietileno o el plastómero o elastómero de etileno después de la extrusión es de al menos 500 g/10 min.

6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el MFR_2 del copolímero de polietileno o el plastómero o elastómero de etileno antes de la extrusión es de 1 a 10 g/10 min.

7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la temperatura de cilindro máxima es de al menos 300 °C, tal como de al menos 350 °C.

8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la velocidad de husillo en la extrusora es de 300 a 1.200 rpm, tal como de 450 a 1.200 rpm.

9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la SEI es de 0,15 kWh/kg o más, tal como de 0,2 kWh/kg o más, en especial, de 0,4 kWh/kg o más.

10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que todo el iniciador se añade al inicio de la extrusión o una parte se añade al inicio y una parte se añade a un cilindro posterior de la extrusora.

11. Uso del producto que se puede obtener mediante el proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como un adhesivo de fusión en caliente o en aplicaciones de unión por hilatura o soplado por fusión, preferentemente de soplado por fusión.

12. Uso de la velocidad de husillo de la extrusora o el contenido de iniciador de radicales para controlar el MFR_2 de un copolímero de polietileno o un plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad en un proceso en el que un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 910 a 970 kg/m^3 y un MFR_2 de 1 y 100 g/10 min

o un plastómero o elastómero de etileno que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 0,5 y 100 g/10 min se extruye en presencia del 0,1 al 2 % en peso de un iniciador de radicales que se descompone a una temperatura mayor de 200 °C para producir un copolímero de polietileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno que tiene un MFR_2 de 200 g/10 min o más.

13. Una composición de copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que comprende un copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 910 a 940 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más; teniendo dicho copolímero de polietileno o plastómero o elastómero de etileno un grado de reticulación medido como XHU de menos del 0,50 % en peso; y
una Mw/Mn de 1,5 a 4;
y un compuesto de Fórmula $R_1R_2R_3CH$ y/o $R_4R_5R_6CH$,
en la que cada uno de R_1, R_3, R_4 y R_6 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y cada uno de R_2 y R_5 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y en la que al menos uno de R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C.

14. Una composición de copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el copolímero de polietileno o el plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad tiene una viscosidad eta0,05 (medida de acuerdo con la ISO 6721-1 y 10 a 0,05 rad/s y a 190 °C) de 10 Pa.s a 40 Pa.s, preferentemente de 11 Pa.s a 35 Pa.s y más preferentemente de 12 Pa.s a 32 Pa.s.

15. Un adhesivo de fusión en caliente que comprende

A) del 10 al 100 % en peso de un copolímero de polietileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 910 a 940 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más o un plastómero o elastómero de etileno con reducción de la viscosidad que tiene una densidad de 855 a 910 kg/m^3 y un MFR_2 de 200 g/10 min o más;
teniendo dicho copolímero de polietileno o plastómero o elastómero de etileno un grado de reticulación medido como XHU de menos del 0,50 % en peso; una Mw/Mn de 1,5 a 4
comprendiendo dicho polietileno con reducción de la viscosidad un compuesto de Fórmula $R_1R_2R_3CH$ y/o $R_4R_5R_6CH$,
en la que cada uno de R_1, R_3, R_4 y R_6 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y cada uno de R_2 y R_5 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos sustituidos y no sustituidos con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 6 a 12 átomos de C y en la que al menos uno de R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 6 a 12 átomos de C; y
(B) uno o más adherentes en una cantidad del 0 al 70 % en peso y
(C) uno o más plastificantes en una cantidad del 0 al 60 % en peso y/o
(D) una o más ceras en una cantidad del 0 al 10 % en peso.

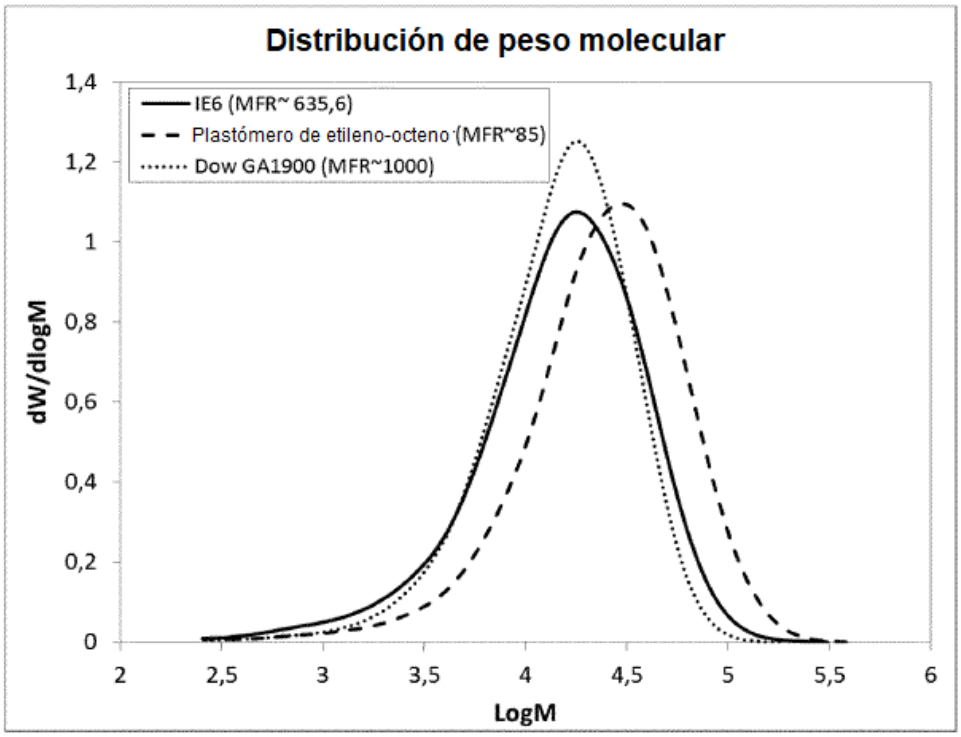

Distribución de peso molecular
IE6 (MFR~ 635,6)
Plastómero de etileno-octeno (MFR~85)
Dow GA1900 (MFR~1000)
dW/dlogM
LogM
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
2
2,5
3
3,5
4
4,5
5
5,5
6

Figura 1:

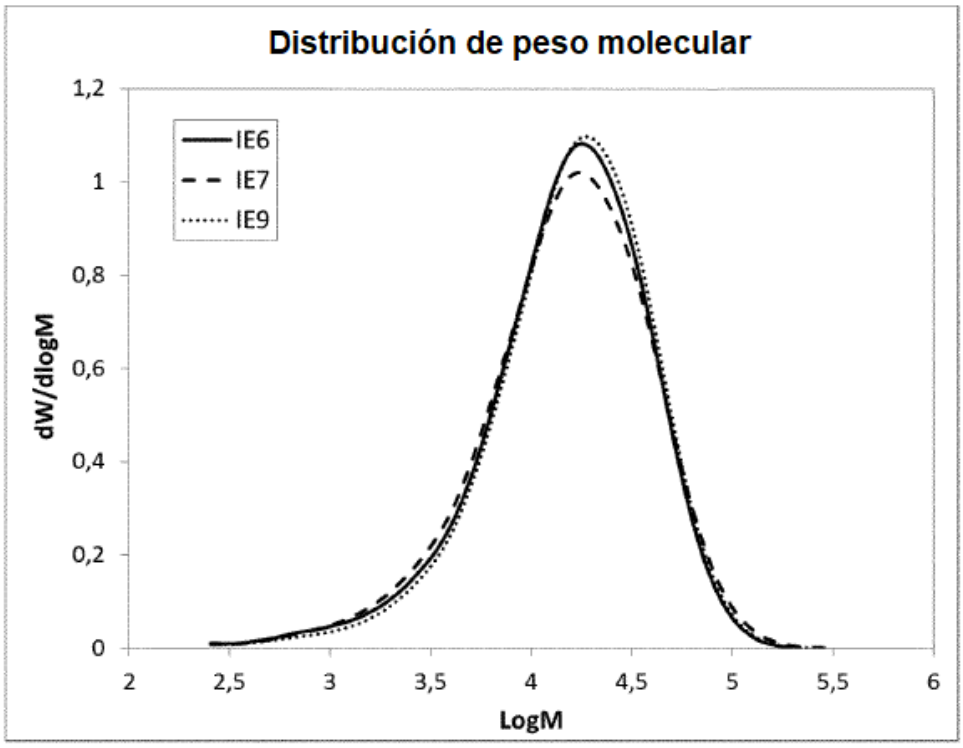


Figura 2:

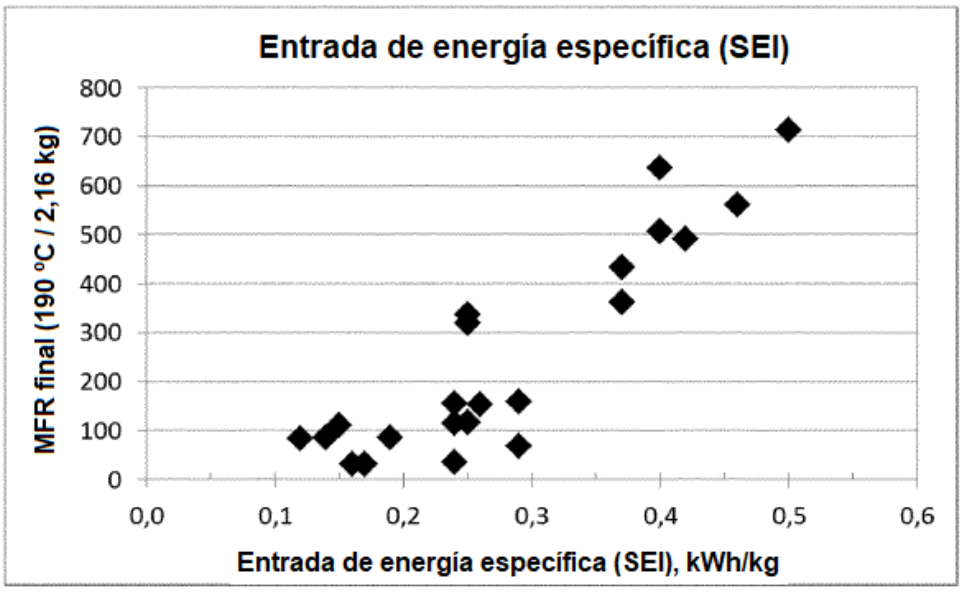


Figura 3: