

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 677**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 8/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/US2014/070846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15095320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14828607 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3083713**

54 Título: **Procedimiento para reducir la viscosidad de polímeros a base de propileno con iniciadores de C-C**

30 Prioridad:

19.12.2013 US 201361918326 P

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

28.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;
EWART, SEAN W.;
DEMIRORS, MEHMET y
TILSTON, MICHAEL W.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 677 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir la viscosidad de polímeros a base de propileno con iniciadores de C-C

Referencia cruzada a solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica la prioridad a la solicitud de patente de EE.UU. nº 61/918.326, presentada el 19 de diciembre de 2013.

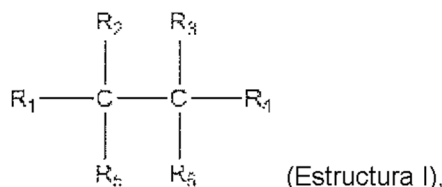
Antecedentes de la invención

10 La manera convencional de reducir la viscosidad del polipropileno (PP) es mediante el uso de peróxidos orgánicos. Aunque los peróxidos orgánicos aumentan la velocidad de flujo en fusión (MFR) de la resina, los subproductos que se generan (típicamente alcoholes, cetonas, aldehídos, etc.) comunican un fuerte sabor y olor al producto resultante. Los iniciadores de carbono-carbono (C-C) no tienen ningún oxígeno en sus estructuras, y por tanto no generan esos componentes de sabor y olor inaceptables.

15 La solicitud de patente internacional WO 2012/096962 describe el uso de compuestos "que contienen C-C" como antioxidantes. La solicitud de patente internacional WO 2012/074812 describe el uso de un compuesto "que contiene C-C" como eliminador de impurezas en la polimerización de copolímeros de bloques. La solicitud de patente internacional WO 2010/0108357 describe el uso de un compuesto "que contiene C-C" como agente de reticulación en una composición polimérica. La patente de EE.UU. 5.268.440 describe el uso de un iniciador de C-C en un procedimiento de LDPE. La patente de EE.UU. 6.967.229 describe el uso de compuestos "que contienen C-C" en la formación de componentes de bolas de golf. El documento US 2006/0047049 describe compuestos "que contienen C-C" en composiciones retardantes de llama. El documento EP-A-351208 describe una mezcla de reactor reducida en viscosidad de un polímero de olefina descomponible por radicales libres y un polímero de olefina termoplástico reticulable por radicales libres. El documento BR990466 describe un procedimiento para preparar resinas de polipropileno. Sigue habiendo una necesidad de nuevos procedimientos para formar polímeros a base de propileno reducidos en viscosidad con propiedades mejoradas. Esta necesidad ha sido satisfecha por la siguiente invención.

Compendio de la invención

25 En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para preparar un segundo polímero a base de propileno a partir de un primer polímero a base de propileno, teniendo cada polímero a base de propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR; 2,16 kg/230°C), con la MFR del segundo polímero a base de propileno mayor que la MFR del primer polímero a base de propileno, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner en contacto en condiciones de reducción de viscosidad en ausencia de oxígeno el primer polímero a base de propileno con al menos un iniciador de radicales libres de carbono-carbono (C-C) de Estructura I:



35 en donde cada uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido, y en donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆) forman una estructura de anillo, en donde, la expresión "polímero a base de propileno" hace referencia a un polímero que comprende al menos un porcentaje en peso mayoritario de propileno polimerizado (en base al peso del polímero), en donde la expresión "grupo hidrocarbilo sustituido" hace referencia a un radical hidrocarbilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del radical hidrocarbilo, y/o uno o más átomos de carbono del radical hidrocarbilo, está/están, independientemente, reemplazado(s) por uno de lo siguiente: (i) un heteroátomo, o (ii) un grupo, que comprende al menos un heteroátomo, y distinto a un grupo peroxi (-OOH);

40 en donde las condiciones de reducción de viscosidad incluyen una temperatura de 210°C a 270°C.

También se describe una composición que comprende el segundo polímero a base de propileno formada por el procedimiento descrito en la presente memoria, teniendo el segundo polímero a base de propileno un nivel de *t*-butanol menor que 1,0 ppm.

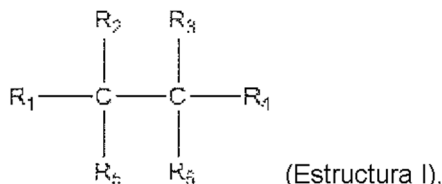
45 También se describe un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición descrita en la presente memoria.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un perfil de DSC de DEDPH, que muestra un pico de fusión a 45,1°C y un pico de descomposición a 202,7°C.

Descripción detallada de la realización preferida

La invención proporciona un procedimiento para preparar un segundo polímero a base de propileno a partir de un primer polímero a base de propileno, teniendo cada polímero a base de propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR; 2,16 kg/230°C) con la MFR del segundo polímero a base de propileno mayor que la MFR del primer polímero a base de propileno, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner en contacto en condiciones de reducción de viscosidad en ausencia de oxígeno el primer polímero a base de propileno con al menos un iniciador de radicales libres de carbono-carbono (C-C) de Estructura I:



en donde cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son, independientemente, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido, y en donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6) forman una estructura de anillo, en donde, la expresión "polímero a base de propileno" hace referencia a un polímero que comprende al menos un porcentaje en peso mayoritario de propileno polimerizado (en base al peso del polímero), en donde la expresión "grupo hidrocarbilo sustituido" hace referencia a un radical hidrocarbilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del radical hidrocarbilo, y/o uno o más átomos de carbono del radical hidrocarbilo, está/están, independientemente, reemplazado(s) por uno de lo siguiente: (i) un heteroátomo, o (ii) un grupo, que comprende al menos un heteroátomo, y distinto a un grupo peroxi (-OOH);

en donde las condiciones de reducción de viscosidad incluyen una temperatura de 210°C a 270°C.

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

En una realización, el iniciador de radicales libres de C-C está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 0,12 gramos por kilogramo (g/kg), además mayor que 0,20 gramos por kilogramo, además mayor que 0,50 gramos por kilogramo, además mayor que 0,70 gramos por kilogramo, del primer polímero a base de propileno.

En una realización, el iniciador de radicales libres de C-C está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 1,00 gramos por kilogramo (g/kg), además mayor que 1,20 gramos por kilogramo, además mayor que 1,50 gramos por kilogramo, del primer polímero a base de propileno.

En una realización, el iniciador de radicales libres de C-C tiene una temperatura de descomposición mayor que (>) o igual a 125°C, o >130°C, o >150°C, o >180°C, o >200°C, o >250°C, o >300°C, en base a medidas de DSC.

En una realización, el procedimiento comprende descomponer o activar el iniciador de radicales libres de C-C por radiación.

En una realización, el procedimiento comprende poner en contacto el primer polímero a base de propileno con al menos dos iniciadores de radicales libres de C-C.

En una realización, para la Estructura I, R_1 y R_4 son fenilo.

En una realización, para la Estructura I, el al menos un iniciador de C-C se selecciona del grupo que consiste en 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano; 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano; y 3,4-dietil-3,4-difenilhexano.

En una realización, la MFR del segundo polímero a base de propileno es menor que o igual a (\leq) 200 g/10 min, además \leq 150 g/10 min, además \leq 100 g/10 min, además \leq 90 g/10 min.

En una realización, la MFR del segundo polímero a base de propileno es mayor que o igual a (\geq) 10 g/10 min, además \geq 20 g/10 min, además \geq 50 g/10 min, pero \leq 90 g/10 min.

En una realización, la MFR del segundo polímero a base de propileno es \geq 100 g/10 min, además \geq 200 g/10 min, además \geq 500 g/10 min, además \geq 1.000 g/10 min.

En una realización, la MFR del segundo polímero a base de propileno es al menos 130%, o al menos 150%, o al menos 200%, o al menos 300%, o al menos 400% de la MFR del primer polímero a base de propileno.

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

La invención también proporciona una composición que comprende el segundo polímero a base de propileno formado por el procedimiento descrito en la presente memoria.

En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene un nivel de terc-butanol \leq 1,0 ppm, o \leq 0,9 ppm, o

≤0,8 ppm.

En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene una densidad ≤0,90 g/cm³, además ≤0,89 g/cm³, y además ≤0,88 g/cm³.

5 En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene una densidad ≥0,83 g/cm³, además ≥0,84 g/cm³, y además ≥0,85 g/cm³.

En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,90 g/cm³, además de 0,84 g/cm³ a 0,89 g/cm³, y además de 0,85 g/cm³ a 0,88 g/cm³.

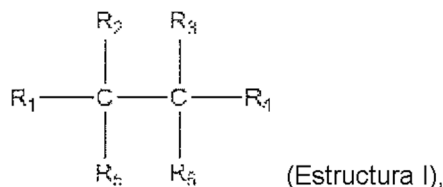
En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene una densidad ≤0,946 g/cm³, además ≤0,93 g/cm³, y además ≤0,91 g/cm³.

10 En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,946 g/cm³, además de 0,88 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y además de 0,89 g/cm³ a 0,91 g/cm³.

En una realización, el segundo polímero a base de propileno tiene una distribución de pesos moleculares de 1,5 a 6, además de 2,5 a 5,5, y además de 3 a 5.

Iniciadores de C-C

15 Los iniciadores de carbono-carbono ("C-C") usados en la práctica de esta invención tienen la Estructura I:



en donde cada uno de R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, uno o más de los grupos R₁-R₆ son alifáticos.

20 En una realización, uno o más de los grupos R₁-R₆ son alquilo.

En una realización, uno o más de los grupos R₁-R₆ son arilo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

25 En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₄ o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₄ sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

30 En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₄, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₄ o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₄ sustituido.

35 En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₄ sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂ o un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂ sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

40 En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂ o un grupo

hidrocarbilo C₁-C₁₂ sustituido.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₂ sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

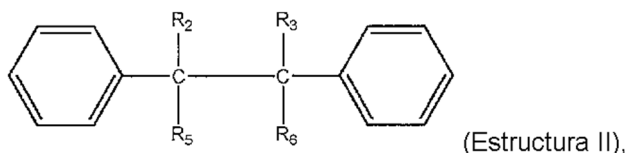
5 En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₆ o un grupo hidrocarbilo C₁-C₆ sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₆, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

10 En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₆ o un grupo hidrocarbilo C₁-C₆ sustituido.

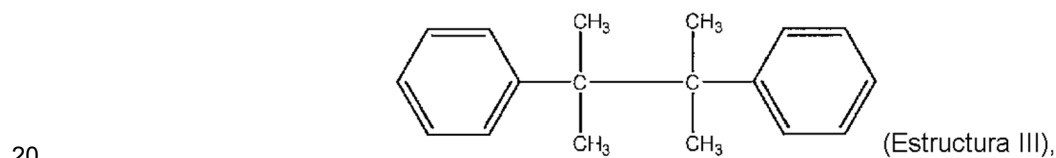
En una realización, cada uno de los R₁-R₆ son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C₁-C₆ sustituido, y en donde opcionalmente dos o más grupos R₁-R₆ pueden formar una estructura de anillo.

En una realización, R₁ y R₄ son radicales arilo iguales o diferentes. En una realización adicional, cada uno de R₁ y R₄ son fenilo, p.ej., Estructura II; y en donde cada uno de R₂, R₃, R₅ y R₆ son como se describieron anteriormente:

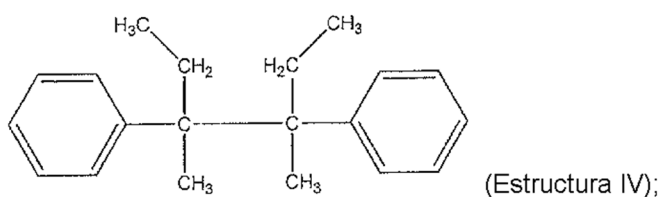


En una realización, R₂-R₃ y R₅-R₆ son radicales alquilo iguales o diferentes, más preferiblemente radicales alquilo C₁-C₆ iguales o diferentes, e incluso más preferiblemente el mismo radical alquilo C₁₋₄ de cadena lineal.

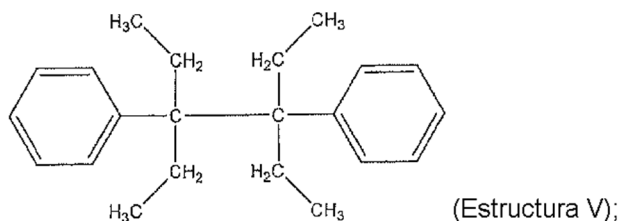
Los iniciadores de C-C representativos incluyen las siguientes Estructuras III-IX, como sigue: 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (Estructura III)



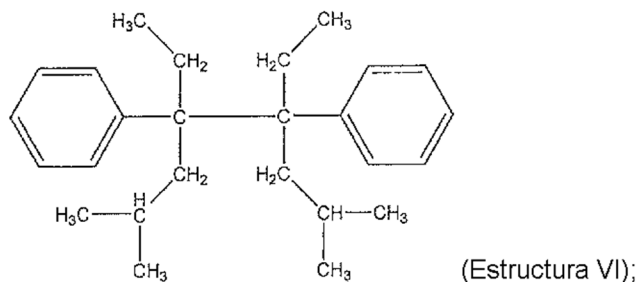
3,4-dimetil-3,4-difenilhexano (Estructura IV)



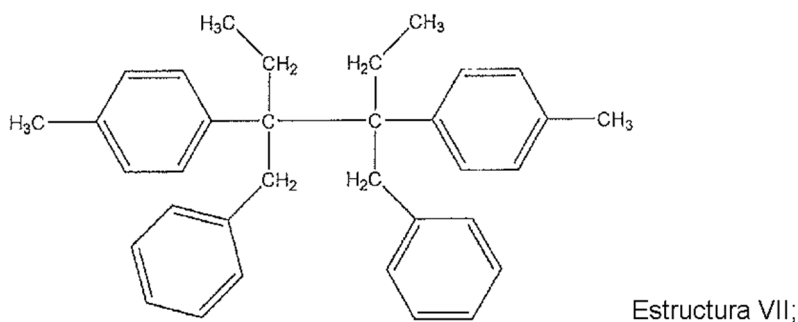
y, 3,4-dietil-3,4-difenilhexano (Estructura V)



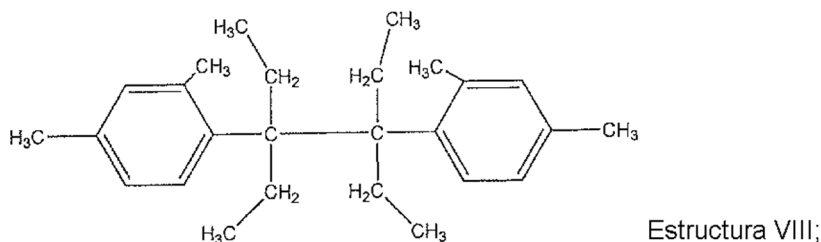
2,7-dimetil-4,5-dietil-4,5-difeniloctano (DBuDPH) (Estructura VI)



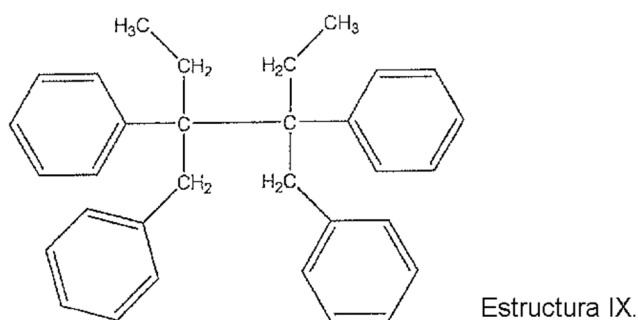
3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano (DBnDTH) (Estructura VII)



5 3,4-dietil-3,4-di(dimetilfenil)hexano (Estructura VIII)



y, 3,4-dibencil-3,4-difenilhexano (Estructura IX)



10 Otros iniciadores de C-C incluyen poli-1,4-diisopropilbenceno, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol, y los de Estructura 1 y descritos en publicaciones tales como la solicitud de patente internacional WO 2012/096962, la solicitud de patente internacional WO 2012/074812, el documento US 2010/0108357, la patente europea EP 1 944 327, la patente de EE.UU. 5.268.440, la patente de EE.UU. 6.967.229 y el documento US 2006/0047049. Los iniciadores de C-C pueden usarse en solitario o en combinación unos con otros.

15 En una realización, la cantidad de iniciador de C-C usado en la práctica de esta invención es típicamente al menos 0,05% en peso, más típicamente al menos 0,10% en peso, e incluso más típicamente al menos 0,20% en peso en base al peso del primer polímero a base de propileno. Aunque la única limitación en la cantidad máxima de iniciador de C-C usado en la práctica de esta invención es función de la economía y eficacia del procedimiento, típicamente la cantidad máxima del iniciador de C-C usado en la práctica de esta invención no excede de 1% en peso, más típicamente no excede de 0,8% en peso e incluso más típicamente no excede de 0,5% en peso, en base al peso del
20 primer polímero a base de propileno.

Un iniciador de C-C puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Primer polímero a base de propileno

Los polímeros a base de propileno usados como el "primer polímero a base de propileno" incluyen tanto homopolímeros de propileno como interpolímeros y copolímeros de propileno.

5 En una realización, el primer polímero a base de propileno es un copolímero de propileno. En una realización adicional, el primer copolímero de propileno comprende más que 50% en peso de unidades derivadas de propileno, típicamente más que 60% en peso y más típicamente más que 70% en peso de unidades derivadas de propileno, comprendiendo el resto del polímero unidades de uno o más comonómeros, típicamente un monómero de alfa-olefina tal como etileno, buteno, penteno, hexeno, octeno y similares. Los primeros copolímeros de propileno también pueden incluir unidades derivadas de dienos tales como butadieno, isopreno y ciclopentadieno.

10 En una realización los polímeros a base de propileno antes de la reducción de viscosidad, es decir, el primer polímero a base de propileno, contienen poco (p.ej., menos que (<) 1% en peso, o < 0,5% en peso, o < 0,1% en peso), si alguno, peróxido u oxígeno.

15 Los polímeros a base de propileno antes de la reducción de viscosidad, es decir, el primer polímero a base de propileno, tienen típicamente una velocidad de flujo en fusión (MFR) menor que o igual a (\leq) 50 gramos por 10 minutos (g/10 min), más típicamente ≤ 25 , o ≤ 20 , o ≤ 10 , o ≤ 5 , o ≤ 1 , o $\leq 0,5$, o $\leq 0,1$, g/10 min.

20 Los polímeros a base de propileno después de la reducción de viscosidad, es decir, el segundo polímero a base de propileno, tienen típicamente una MFR más que 130%, típicamente más que (>) 150%, o > 200%, o > 300%, de su MFR antes de la reducción de viscosidad. En una realización el segundo polímero a base de propileno tiene típicamente una MFR mayor que o igual a (\geq) 0,13, o $\geq 0,15$, o $\geq 0,2$, o $\geq 0,3$, o $\geq 0,5$, o ≥ 1 , o ≥ 5 , ≥ 10 , o ≥ 20 , o ≥ 30 , o ≥ 40 , o ≥ 50 , o ≥ 60 , o ≥ 70 , o ≥ 80 , o ≥ 90 , o ≥ 100 , o ≥ 200 , o ≥ 300 , g/10 min. En una realización el segundo polímero a base de propileno tiene una MFR de 0,13 a 300, o de 0,13 a 200, o de 0,13 a 100, o de 0,13 a 50, o de 0,13 a 20, o de 0,13 a 10, g/10 min.

25 Los primeros polímeros a base de propileno adecuados incluyen homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno. El homopolímero de polipropileno puede ser polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico. El interpolímero de propileno puede ser un copolímero aleatorio o de bloques, o un terpolímero a base de propileno. También pueden usarse copolímeros de reactor de polipropileno.

30 Los comonómeros adecuados para polimerizar con propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano y estireno. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente etileno.

35 Los primeros polímeros a base de propileno adecuados incluyen Dow 5D98 y otros homopolímeros y copolímeros de polipropileno (disponibles ahora en Braskem); plastómeros y elastómeros VERSIFY (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE (Clariant), polímeros EASTOFLEX (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC (Huntsman), polímeros VESTOPLAST (Degussa), PROFAX PF-611 y PROFAX PF-814 (Montell).

En una realización, el primer polímero a base de propileno tiene una densidad menor que, o igual a (\leq), 0,90 g/cm³, preferiblemente $\leq 0,89$ g/cm³, y más preferiblemente $\leq 0,88$ g/cm³.

40 En una realización, el primer polímero a base de propileno tiene una densidad menor que o igual a (\geq) 0,83 g/cm³, preferiblemente $\geq 0,84$ g/cm³, y más preferiblemente $\geq 0,85$ g/cm³.

En una realización, el primer polímero a base de propileno tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y preferiblemente de 0,84 g/cm³ a 0,89 g/cm³, y más preferiblemente de 0,85 g/cm³ a 0,88 g/cm³.

En una realización, el primer polímero a base de propileno tiene una distribución de pesos moleculares de 1,5 a 6, y más preferiblemente de 2,5 a 5,5, y más preferiblemente de 3 a 5.

45 El primer polímero a base de propileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria adecuadas.

Procedimiento de reducción de viscosidad

50 El procedimiento de reducción de viscosidad de esta invención comprende la etapa de poner en contacto un primer polímero a base de propileno con un iniciador de radicales libres de C-C en condiciones de reducción de viscosidad, en ausencia de oxígeno y típicamente en una atmósfera inerte, p.ej., nitrógeno. Las condiciones de reducción de viscosidad incluyen una temperatura a la que el primer polímero a base de propileno se funde y el iniciador de radicales libres de C-C se descompondrá para formar radicales libres, de 210°C a 270°C. En una realización las condiciones de reducción de viscosidad incluyen descomponer o activar el iniciador de radicales libres de C-C exponiendo el mismo

a radiación.

La puesta en contacto se realiza típicamente en un aparato de mezcla convencional, p.ej., extrusor de mezcla, mezclador discontinuo, etc., y continúa hasta que la MFR del primer polímero a base de propileno es aumentada hasta el nivel deseado. El iniciador de C-C puede añadirse al polímero en una sola vez, o introducirse en cantidades medidas en el polímero a lo largo del tiempo. Pueden estar presentes aditivos, p.ej., estabilizantes, en el polímero durante la operación de mezcla.

Aditivos

Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes deslizantes, retardantes de fuego, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad, agentes antibloqueo, y combinaciones de los mismos. Típicamente, las composiciones de la invención contienen uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta descripción.

“Que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y términos similares significan que la composición, procedimiento, etc. no se limita a los componentes, etapas, etc. descritos, sino que por el contrario pueden incluir otros componentes, etapas, etc. no descritos. En contraste, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier composición, procedimiento, etc. cualquier otro componente, etapa, etc. exceptuando los que no son esenciales para el rendimiento y operabilidad de la composición, procedimiento, etc. La expresión “que consiste en” excluye de una composición, procedimiento, etc., cualquier componente, etapa, etc., no descrito específicamente. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, hace referencia a los miembros descritos individualmente, así como en cualquier combinación.

El término “polímero”, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero), y el término interpolímero, definido a continuación. Pueden estar incorporadas cantidades traza de impurezas, tales como residuos de catalizador, en o dentro de un polímero.

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

La expresión “polímero a base de propileno”, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un polímero que comprende al menos un porcentaje en peso mayoritario de propileno polimerizado (en base al peso del polímero), y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

“Hidrocarbilo” hace referencia a un radical que consiste en átomos de carbono e hidrógeno. Los ejemplos de radicales hidrocarbilo incluyen alquilo (de cadena lineal, ramificada o cíclica), arilo (p.ej., fenilo, naftilo, antraceno, bifenilo) y aralquilo (p.ej., bencilo).

“Hidrocarbilo sustituido” hace referencia a un radical hidrocarbilo, en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del radical hidrocarbilo, y/o uno o más átomos de carbono del radical hidrocarbilo, está/están, independientemente, reemplazado(s) por uno de los siguientes:

i) un heteroátomo, o

ii) un grupo, que comprende al menos un heteroátomo, y distinto a un grupo peroxi (-OOH).

Los ejemplos de heteroátomos incluyen halógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno. Los ejemplos de grupos, distintos a un grupo peroxi, incluyen haloalquilo, hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, y combinaciones de los mismos.

“Hidrocarburo alifático” significa un radical hidrocarbonado ramificado o no ramificado o cíclico, saturado o insaturado. Los ejemplos de radicales alifáticos adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, 2-propenilo (o alilo), vinilo, n-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), ciclopentilo y ciclohexilo. En una realización, los radicales alifáticos son radicales alquilo de 1 a 24 átomos de carbono.

“Arilo” significa un radical aromático que puede ser un único anillo aromático o anillos aromáticos múltiples que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno.

Los ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno, bifenilo, entre otros. En una realización, los radicales arilo comprenden típicamente 6 a 20 átomos de carbono.

Método de ensayo

5 Velocidad de Flujo en Fusión: Conocida también como MFR (gramos/10 minutos o dg/min), se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 230°C/2,16 kg.

10 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) a Alta Temperatura: Los polímeros se analizan en una unidad de cromatografía de permeación en gel (GPC) a alta temperatura de la serie PL-220, equipada con un detector refractómetro y cuatro columnas Plgel Mixed-A (20 µm) (Polymer Laboratory Inc.). La temperatura de la estufa se ajusta a 150°C, y las temperaturas de las zonas caliente y cálida del automuestreador se ajustan a 135°C y 130°C, respectivamente. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) purgado con nitrógeno, que contiene aproximadamente 200 partes por millón (ppm) de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT). El caudal es 1,0 ml/min, y el volumen de inyección es 200 microlitros (µl). Se prepara una concentración de muestra de 2 miligramos por litro (mg/ml) disolviendo la muestra en TCB purgado con N₂ y precalentado (que contiene 200 ppm de BHT), durante 2,5 horas a 160°C, con agitación suave.

15 El juego de columnas de GPC se calibra ejecutando veinte patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (M_w) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los patrones están contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrón tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones de poliestireno se preparan a "0,005 g en 20 ml" de disolvente para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1.000.000 g/mol, y a "0,001 g en 20 ml" de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 150°C durante 30 minutos, bajo agitación. Las mezclas de patrones de distribución de pesos moleculares estrecha se ejecutan primero, y en orden decreciente desde el componente de peso molecular más alto, para minimizar el efecto de degradación. Se genera una calibración de pesos moleculares logarítmica, usando un ajuste polinómico de cuarto orden en función del volumen de elución. Los pesos moleculares de polipropileno equivalentes se calculan usando la siguiente ecuación, con coeficientes de Mark-Houwink reportados para polipropileno (Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, y A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)) y poliestireno (E.P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)):

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

30 donde M_{pp} es el peso molecular (MW) equivalente del polipropileno (PP), M_{ps} es el MW equivalente del poliestireno (PS), log K y a son valores de los coeficientes de Mark-Houwink para PP y PS y se enumeran a continuación:

Polímero	a	log K
Polipropileno	0,725	-3,721
Poliestireno	0,702	-3,900

Los cálculos de Mn, Mw y Mz en base a resultados de GPC, usando el detector refractómetro (dRI) y la calibración de patrones de distribución de pesos moleculares estrecha, se determinan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i dRI_i}{\sum_i \left(\frac{dRI_i}{M_{PP,i}} \right)}$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (dRI_i * M_{PP,i})}{\sum_i dRI_i}$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (dRI_i * M_{PP,i}^2)}{\sum_i (dRI_i * M_{PP,i})}$$

En las ecuaciones anteriores, dRI_i y $M_{PP,i}$ son la respuesta corregida por línea de base dRI y el peso molecular de polipropileno calibrado convencional, respectivamente, para la rodaja i -ésima de la respuesta del dRI .

- 5 Método de ensayo para la determinación de alcohol terc-butílico: El nivel de alcohol terc-butílico en polipropileno se determina usando cromatografía de gases con espacio de cabeza en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890 equipado con muestrados de espacio de cabeza modelo 7694 con un detector de ionización de llama disponible en Agilent Technologies, Wilmington, DE. Se coloca aproximadamente un gramo de gránulos de polipropileno (pesados y registrados hasta el 0,0001 g más cercano) en un vial de espacio de cabeza y se sella. La muestra se equilibra a 150°C durante una hora en el vial de espacio de cabeza. Se analiza el espacio de cabeza y se determina el área de pico para alcohol terc-butílico. La cuantificación se realiza usando un método de calibración estándar externo con la constante de distribución determinada previamente para alcohol terc-butílico en polipropileno a 150°C.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC): La DSC se realiza en un espacio de cabeza de nitrógeno, desde una temperatura inicial de 0°C hasta una temperatura final de 400°C, a una velocidad de barrido de 10°C por minuto. La cantidad de muestra fue aproximadamente 10 mg.

- 15 Densidad: Las muestras para medidas de densidad se preparan según ASTM D 4703-10. Se prensan las muestras a 190°C (374°F), durante cinco minutos, a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura se mantiene a 190°C (374°F) durante los cinco minutos anteriores, y después la presión se aumenta hasta 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos. Esto es seguido de un mantenimiento de un minuto a 21°C (70°F) y 207 MPa (30.000 psi). Las medidas se hacen dentro de una hora del prensado de la muestra usando ASTM D792-08, Método B.

20 Ejemplos

Los experimentos se ejecutaron usando un mezclador HAAKE. DOW 5D98 es un polipropileno (primer polímero a base de propileno) que tiene una velocidad de flujo en fusión (MFR) de 3,4 g/10 min y una densidad de 0,900 g/cm³ (disponible en Braskem). La Tabla 1 proporciona las propiedades de diversos iniciadores de C-C usados en los ejemplos.

25 Tabla 1 - Propiedades de iniciadores de C-C

Iniciador	Nombre	Se rompe en radicales X	Mw (g/mol)	Pico de descomposición por DSC ^a (C)	Radical equivalente (ppm) a 1.000 ppm de TRIGONOX 101 ^b	Radical equivalente (ppm) a 1.000 ppm de TRIGONOX 101 ^b 3 veces
3,4-dietil-3,4-difenilhexano	DEDPH	2	294,5	202,7	2.028	6.085
2,3-dimetil-2,3-difenilbutano	DMDPB	2	238,4	309,3	1.642	NM
3,4-dimetil-3,4-difenilhexano	DMDPH	2	266,4	277,5	1.835	5.504

TRIGONOX 101	Trig 101	4	290,4	183,5	1.000	NM
3,4-diisobutil-3,4-difenilhexano	DBuDPH	2	350,6	135	2.415	NM
3,4-dibencil-3,4-ditolilhexano	DBnDTH	2	448,6	130	3.090	NM

a) el pico de descomposición DSC es la temperatura a la que se produce la descomposición en el barrido de DSC, el barrido también puede mostrar picos de fusión o de cristalización (véase la Figura 1 para una curva de DSC típica de DEDPH; temperatura de descomposición medida en el pico del exotermo de descomposición).

- 5 b) Radicales equivalentes se define como las ppm en peso requeridas de cada iniciador para producir el mismo número de moles de radicales que 1.000 ppm en peso de TRIGONOX 101.

NM = no medido.

Preparación de muestras en reómetro de par RS5000 con cuenco de mezcla HAAKE 600:

10 Se mezclaron en estado fundido muestras de polímero con diversos niveles de aditivos especificados en un impulsor RS5000 calentado y un mezclador HAAKE RHEOMIX 600. Se usó un nivel de llenado de la cámara de muestra de 61%, es decir, se llenó con la muestra el 61% del volumen de la cámara. El peso de la muestra usado fue aproximadamente como: El peso de la muestra = densidad aparente del material (0,900 g/cm³) x volumen de cámara neto (69 cm³) x la fracción de llenado (0,61) ~ 37,9 g.

15 El mezclador estaba equipado con bujes hechos a medida de TEFLON 25% GF (cargado con vidrio) y rotores de estilo rodillo. Todos los materiales (el propileno y los iniciadores de C-C o peróxidos) se añadieron a la cámara, y después se inició una purga de nitrógeno durante la fusión y mezcla de los materiales. Después de añadir los materiales a la cámara, se inició la purga de nitrógeno dentro de 1-2 minutos. La purga de nitrógeno fue a una velocidad lo suficientemente baja para no causar una disminución de temperatura significativa del fundido o una "piel" en la superficie del fundido de la muestra en el espacio entre los rotores.

20 Se usaron cápsulas moldeadas del PP 5D98 para la adición de aditivos en el mezclador calentado. Las cápsulas moldeadas se hicieron con un molde a medida para moldear la parte superior y la parte inferior de la cápsula a 190°C sin presión en una prensa de banca PHI durante aproximadamente 5 minutos. El molde con las cápsulas se enfrió hasta la temperatura ambiente en aire hasta que estuvo lo suficientemente frío para manipular. Las cápsulas fueron aproximadamente 1 - 1,5 g de peso. Este peso de las cápsulas se incluyó en el peso del polímero base de la muestra
25 añadido al mezclador. Después se pesó el aditivo en la cápsula. Esta cápsula de aditivo se añadió al mezclador con los gránulos de polímero, usando el ariete para mantener el material en el mezclador, hasta que se fundió, aproximadamente 40 segundos a un minuto. Después se puso el bloque de nitrógeno en la abertura del mezclador para reducir el oxígeno atmosférico durante el procesamiento de fusión. Véase la Tabla 2 para las formulaciones de polímero.

30 La temperatura se controló en el cuenco (Zona 2) usando un termopar de fusión que toca el polímero (alineado con la superficie del cuenco). Este termopar mide la fusión del polímero según es procesado. Se usaron termopares en las zonas 1 y 3 para controlar la temperatura de ajuste de estas zonas (los termopares en estos casos están en el bloque pero no tocan el polímero). La temperatura del fundido del polímero ajustada y medida por la Zona 2 se muestra en la Tabla 2 (las temperaturas fueron 210°C, 240°C, o bien 270°C). Las revoluciones por minuto (rpm) fueron 50, y el
35 tiempo de mezcla fue 10 minutos para todas las muestras.

Las muestras (aproximadamente 38 g menos aproximadamente 2 g que fueron incapaces de ser retiradas fácilmente de la cámara) se retiraron rápidamente del mezclador caliente raspando con una espátula de acero inoxidable sobre láminas revestidas de TEFLON, e inmediatamente se enfriaron, prensando en una prensa caliente Carver (el punto de ajuste del fluido refrigerante en las platinas fue 18°C, 3-5 minutos, 137,9 MPa (20.000 psi)) la muestra caliente entre las platinas enfriadas de una prensa hidráulica CARVER para formar una "torta" de aproximadamente 0,95-1,27 cm
40 (3/8-1/2 pulgada) de espesor.

Las condiciones de reducción de viscosidad se resumen también en la Tabla 2, a continuación.

La Tabla 3 proporciona las velocidades de flujo en fusión de los ejemplos descritos en la Tabla 2, y la Tabla 4 proporciona propiedades de peso molecular adicionales de los ejemplos después de la reducción de viscosidad. Las
45 muestras que comprenden TRIGONOX 101 son muestras comparativas.

Tabla 2 - Formulaciones de polímeros y condiciones de reducción de viscosidad

Ejecución N°	Nombre	Iniciador	Nivel de iniciador (ppm)*	Temp. de fusión del polímero (°C)
1	PP 5D98	Ninguno	0	210
2**	PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101	Trig. 101	1.000	210
3	PP 5D98 + 2.028 ppm de DEDPH	DEDPH	2.028	210
4	PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB	DMDPB	1.642	210
5	PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH	DMDPH	1.835	210
6	PP 5D98 + 2.415 ppm de DBuDPH	DBuDPH	2.415	210
7	PP 5D98 + 3.090 ppm de DBuDPH	DBuDPH	3.090	210
8**	PP 5D98	Ninguno	0	240
9**	PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101	Trig. 101	1.000	240
10	PP 5D98 + 2.028 ppm de DEDPH	DEDPH	2.028	240
11	PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB	DMDPB	1.642	240
12	PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH	DMDPH	1.835	240
13	PP 5D98 + 2.415 ppm de DBuDPH	DBuDPH	2.415	240
14	PP 5D98 + 3.090 ppm de DBuDPH	DBuDPH	3.090	240
15**	PP 5D98	Ninguno	0	270
16**	PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101	Trig. 101	1.000	270
17	PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB	DMDPB	1.642	270

* La cantidad en ppm basada en peso del primer polímero a base de propileno

** No dentro del alcance de la invención reivindicada actualmente

5 Tabla 3 - Velocidad de Flujo en Fusión a 230°C; 2,16 kg, después de la reducción de viscosidad (unidades: g/10 min)

Temp. de fusión (°C)	**PP 5D98	**PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101	PP 5D98 + 2.028 ppm de DEDPH	PP 5D98 + 6.085 ppm de DEDPH	PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB	PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH	PP 5D98 + 2.415 ppm de DBuDPH	PP 5D98 + 3.090 ppm de DBnDTH
210	4,4	65,3	13,4	19,3	7,4	9,6	9,7	10,4
240	9,0	138,9	26,7	28,2	15,0	23,3	18,1	12,1
270	32,5	118,9	Muestra no preparada	73,8	58,8	85,8	Muestra no preparada	Muestra no preparada

** No dentro del alcance de la invención reivindicada actualmente

Tabla 4: Pesos moleculares por GPC después de la reducción de viscosidad

Muestra	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn
PP 5D98**	63.495	360.175	1.273.486	5,67
PP 5D98 (210C)**	62.169	347.267	1.155.680	5,59
PP 5D98 (240C)**	61.567	302.002	892.828	4,91
PP 5D98 (270C)**	27.933	131.627	324.007	4,71
PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101 (210C)**	43.643	140.810	295.319	3,23
PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101 (240C)**	40.829	128.480	259.375	3,15
PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig 101 (270C)**	24.196	84.745	186.242	3,50
PP 5D98 + 3.090 ppm de DBuDPH (210C)	57.514	259.282	673.274	4,51
PP 5D98 + 3.090 ppm de DBuDPH (240C)	35.790	159.046	403.303	4,44
PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB (210C)	59.264	309.407	915.222	5,22
PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB (240C)	37.317	159.063	404.183	4,26
PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB (270C)	19.629	100.674	230.088	5,13
PP 5D98 + 2.415 ppm de DBuDPH (210C)	57.105	262.076	682.372	4,59
PP 5D98 + 2.415 ppm de DBuDPH (240C)	31.383	132.084	315.032	4,21
PP 5D98 + 2.028 ppm de DEDPH (210C)	56.282	247.960	628.099	4,41
PP 5D98 + 2.028 ppm de DEDPH (240C)	49.811	202.198	466.238	4,06
PP 5D98 + 6.085 ppm de DEDPH (210C)	53.033	220.690	539.271	4,16
PP 5D98 + 6.085 ppm de DEDPH (240C)	48.783	193.574	445.976	3,97
PP 5D98 + 6.085 ppm de DEDPH (270C)	36.753	148.761	328.950	4,05
PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH (210C)	59.530	271.958	723.204	4,57
PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH (240C)	33.330	133.681	322.289	4,01
PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH (270C)	40.757	152.192	339.047	3,73

** No dentro del alcance de la invención reivindicada actualmente

- 5 Como se muestra en la Tabla 3, la velocidad de flujo en fusión del segundo polímero a base de propileno aumenta después de la reducción de viscosidad, mostrando el DEDPH y el DMDPH (iniciadores de C-C) el aumento más significativo, con velocidades de flujo en fusión finales (a 270°C) muy similares a las obtenidas con TRIGONOX 101. La Tabla 3 también muestra que algunos iniciadores de C-C (tales como DEDPH y DMDPB) son más eficaces a temperaturas más altas, mientras que otros (tales como DBnDTH) son más eficaces a temperaturas más bajas. Como se muestra en la Tabla 4, los valores de Mw/Mn de los ejemplos de la invención que usan iniciadores de C-C son generalmente mayores que los de los ejemplos comparativos que usan TRIGONOX 101.
- 10 La Tabla 5 demuestra el nivel de terc-butanol, un compuesto causante de olor conocido, medido en estas muestras de polímeros. El polímero del ejemplo comparativo preparado con TRIGONOX 101 muestra un nivel de t-butanol mayor que 1 ppm, mientras que las muestras de polímeros preparados con los nuevos iniciadores, en la mayoría de los casos, muestran niveles no detectables o muy bajos.

Tabla 5 - Valores de terc-butanol después de la reducción de viscosidad

	Unidades	PP 5D98 + 6.085 ppm de DEDPH (270°C)	PP 5D98 + 1.835 ppm de DMDPH (270°C)	PP 5D98**	PP 5D98** (270°C)	**PP 5D98 + 1.000 ppm de Trig. 101 (270°C)	PP 5D98 + 1.642 ppm de DMDPB (270°C)
Terc-butanol medio	ppm*	0,339	ND	ND	ND	1,042	ND

15 ND = No detectado

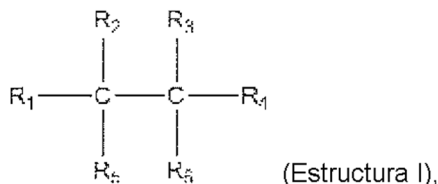
* nivel en ppm en base al peso de la muestra del segundo polímero a base de propileno.

** No dentro del alcance de la invención reivindicada actualmente

Como se muestra en las Tablas 3-5, los segundos polímeros a base de propileno preparados a partir de los procedimientos de la invención tienen propiedades excelentes en términos de velocidades de flujo en fusión, valores de MWD (M_w/M_n), y subproductos reducidos (por ejemplo, terc-butanol).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un segundo polímero a base de propileno a partir de un primer polímero a base de propileno, teniendo cada polímero a base de propileno una velocidad de flujo en fusión (MFR; 2,16 kg/230°C) con la MFR del segundo polímero a base de propileno mayor que la MFR del primer polímero a base de propileno, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner en contacto en condiciones de reducción de viscosidad en ausencia de oxígeno el primer polímero a base de propileno con al menos un iniciador de radicales libres de carbono-carbono (C-C) de Estructura 1:



- 10 en donde cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son, independientemente, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido, y en donde, opcionalmente, dos o más grupos R (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6) forman una estructura de anillo, en donde, la expresión "polímero a base de propileno" hace referencia a un polímero que comprende al menos un porcentaje en peso mayoritario de propileno polimerizado (en base al peso del polímero), en donde la expresión "grupo hidrocarbilo sustituido" hace referencia a un radical hidrocarbilo en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del radical hidrocarbilo, y/o uno o más átomos de carbono del radical hidrocarbilo, está/están, independientemente, reemplazado(s) por uno de lo siguiente: (i) un heteroátomo, o (ii) un grupo, que comprende al menos un heteroátomo, y distinto a un grupo peroxi (-OOH);

en donde las condiciones de reducción de viscosidad incluyen una temperatura de 210°C a 270°C.

- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son, independientemente, un grupo hidrocarbilo C_{1-24} o un grupo hidrocarbilo C_{1-24} sustituido.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde el iniciador de radicales libres de C-C está presente en una cantidad de al menos 0,05% en peso en base al peso del primer polímero a base de propileno.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el iniciador de radicales libres de C-C tiene una temperatura de descomposición mayor que 130°C en base a medidas de DSC.
- 25 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende poner en contacto el primer polímero a base de propileno con al menos dos iniciadores de radicales libres de C-C.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada uno de R_1 y R_4 son un grupo fenilo.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un iniciador de radicales libres de C-C se selecciona del grupo que consiste en los siguientes: 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano; 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano; y 3,4-dietil-3,4-difenilhexano.
- 30 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la MFR del segundo polímero a base de propileno es al menos 130% de la MFR del primer polímero a base de propileno.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde las condiciones de reducción de viscosidad incluyen además poner en contacto el primer polímero a base de propileno con el iniciador de radicales libres de C-C en una atmósfera inerte.
- 35

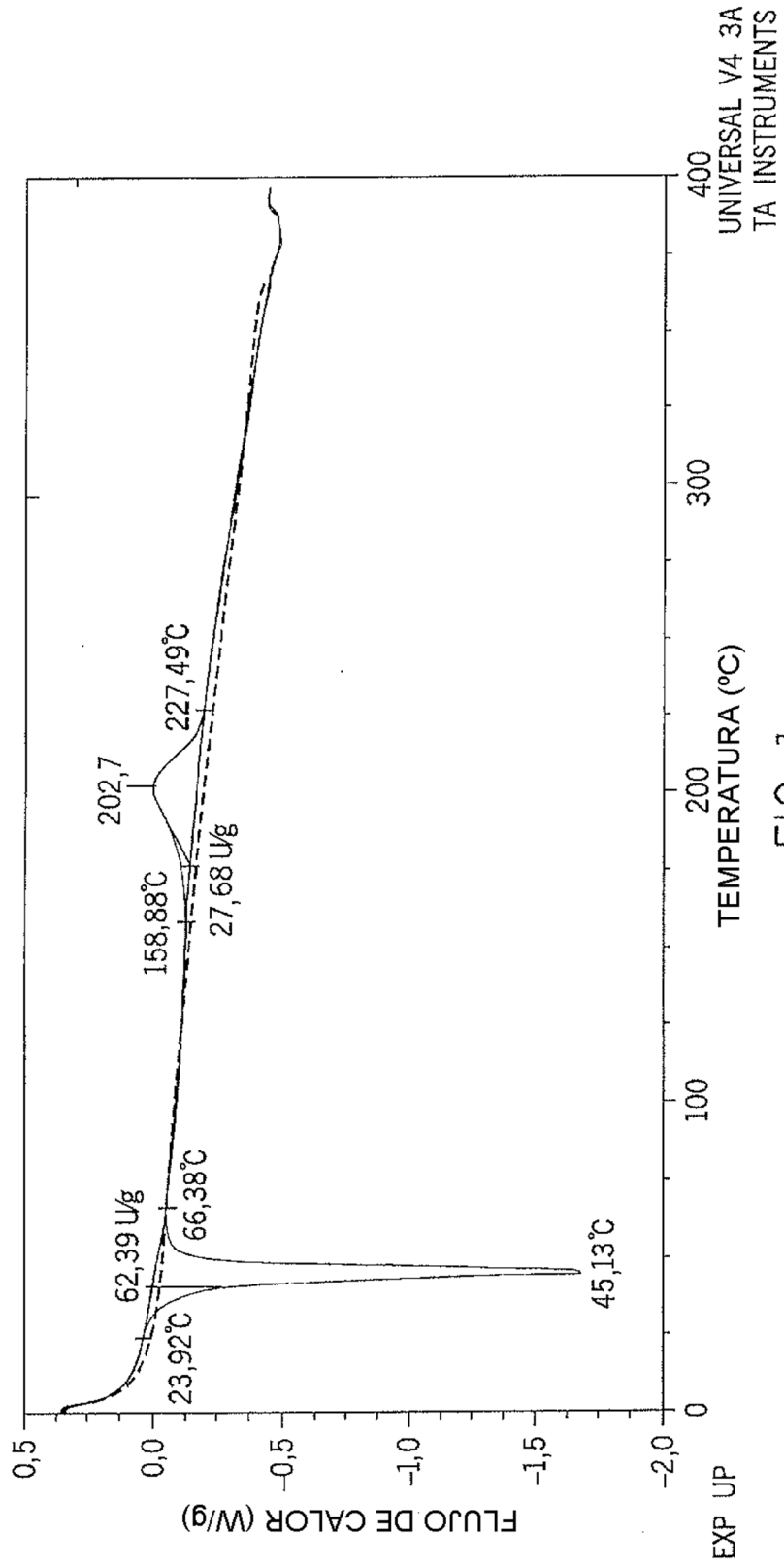


FIG. 1