

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 559**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08013514 .8**

96 Fecha de presentación: **26.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2020420**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2009**

54 Título: **Ceras de polipropileno altamente cristalinas**

30 Prioridad:

**03.08.2007 DE 102007036792**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**11.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**11.12.2012**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)  
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662  
Road Town, Tortola , VG**

72 Inventor/es:

**HERRMANN, HANS-FRIEDRICH;  
MEHLTRETTER, GERHARD;  
RAUSCH, HANS, DI. y  
HOHNER, GERD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 392 559 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

Ceras de polipropileno altamente cristalinas

- 5 La presente invención se refiere a ceras de polipropileno con un elevado punto de fusión y elevada cristalinidad así como al uso de este tipo de ceras.

10 Por ceras de polipropileno se entienden en este caso, por delimitación a polipropileno sintético, materiales con bajos grados de polimerización o longitudes de cadena medios. Estos determinan de nuevo bajas viscosidades de fusión que, en el caso de las ceras, medidas a 170°C, se encuentran típicamente en el intervalo de aproximadamente 20 a 30.000 mPa·s, en el caso de los materiales sintéticos de polipropileno, por norma general, por encima de 100.000 mPa·s. Las propiedades físicas de las ceras de polipropileno (ceras PP) se diferencian claramente de las de los materiales sintéticos de polipropileno. De manera correspondientemente distinta son también los sectores de aplicación.

15 Ceras de polipropileno se emplean industrialmente de múltiples maneras, p. ej. en forma de agentes dispersantes para pigmentos para la coloración de materiales sintéticos termoplásticos, como coadyuvantes en el tratamiento de materiales sintéticos, como aditivo de mateado y protector contra la abrasión en tintas de imprenta y pinturas, como componentes de composiciones de foto-tóner y en formulaciones para masas termofusibles. Para algunas de estas aplicaciones se requieren elevados grados de cristalinidad y altos puntos de fusión. Por ejemplo, mediante el empleo de ceras PP con un elevado punto de fusión se puede aumentar en masas termofusibles su estabilidad térmica. En forma de agentes de mateado y protectores frente al frotamiento en tintas de imprenta y pinturas, las ceras se utilizan en forma molida, a menudo también micronizada. En este caso, son ventajosos altos grados de cristalinidad, ya que éstos están ligados con elevadas durezas del producto, lo cual facilita el proceso de molienda o bien, a menudo, hace incluso posible el pequeño tamaño de partículas deseado. Durezas elevadas determinan, además de ello, un efecto protector contra la abrasión mejorado. Como medida del grado de cristalinidad se puede recurrir al calor latente de fusión medido a través del método DSC (calorimetría diferencial de barrido) o al grado de isotacticidad determinable mediante espectroscopía infrarroja.

20 La producción de ceras de polipropileno puede tener lugar, entre otros, según procedimientos en principio similares a los de materiales sintéticos de polipropileno de elevado peso molecular, a saber mediante polimerización directa de propileno, eventualmente con adición de otras olefinas en calidad de comonómeros, utilizando correspondientes catalizadores. No obstante, en tal caso las condiciones de polimerización y, con ello, las exigencias establecidas a catalizadores y procedimientos son, por naturaleza, en cada caso claramente distintas, dado que el grado de polimerización pretendido es en cada caso distinto. En calidad de catalizadores entran en consideración p. ej., los del tipo de Ziegler-Natta o, recientemente, también del tipo de metaloceno.

30 Por ejemplo, en el documento DE 3 148 229 se describe la producción de ceras PP con ayuda de catalizadores de Ziegler-Natta modificados. Ciertamente se indican puntos de goteo de como máximo 158-160°C, pero las temperaturas de fusión no rebasan los 63 J/g. El rendimiento de catalizador máximo alcanzado es 429 g de cera/mmol de titanio, es decir, la cantidad de catalizador a emplear es comparativamente elevada, lo cual hace necesaria una compleja descomposición y separación del catalizador.

35 En el documento EP 321852 se describe la producción de ceras de poli-alfa-olefinas con catalizadores de metaloceno. Se reivindican ceras con puntos de goteo entre 120 y 160°C, y las ceras dadas a conocer en los ejemplos de realización presentan puntos de goteo entre 139 y 144°C.

40 El documento EP 890584 describe ceras de polipropileno producidas con ayuda de catalizadores de metaloceno, con grados de isotacticidad superiores a 70% y calores latentes de fusión de más de 80 J/g. Los puntos de fusión determinados según el método DSC se encuentran, de manera correspondiente a los datos proporcionados en los ejemplos de realización, entre 122 y 155°C. No se indican puntos de goteo ni de reblandecimiento.

45 En el documento WO 2006/053757 se describe un procedimiento para la preparación de, entre otros, polipropileno con una masa molar Mw entre 500 y 50.000 g/mol con ayuda de catalizadores de metaloceno especiales. Los polipropilenos mencionados en los ejemplos de realización presentan masas molares medias Mw entre 51.000 y 496.000 g/mol, así como puntos de fusión entre 151 y 153°C.

50 Hasta ahora, no se conocen ceras PP obtenidas por polimerización directa con puntos de goteo o de reblandecimiento por encima de 160°C y puntos de fusión DSC por encima de 155°C.

55 Además, p. ej. a partir del documento US 2.835.659 se conoce que ceras de polipropileno son accesibles mediante la degradación térmica de material sintético de polipropileno a temperaturas por encima de 300°C. En el caso de

emplear correspondientes materias primas pueden obtenerse ceras altamente cristalinas con elevado punto de fusión, pero éstas, en virtud de las elevadas temperaturas necesarias para el proceso de degradación y de los prolongados tiempos de permanencia, presentan defectos térmicos y oxidativos que se manifiestan, por ejemplo, en amarilleamientos indeseados y en propiedades aromáticas desventajosas. Las moléculas de la cadena degradadas contienen, en virtud del mecanismo de la reacción, hasta aprox. 50% de dobles enlaces olefínicos que, en virtud de su reactividad, perjudican a la estabilidad química y térmica de las ceras.

Por lo tanto, existía la misión de proporcionar ceras de polipropileno con un punto de goteo o de reblandecimiento a la vez elevado, elevada cristalinidad, elevada dureza, escaso contenido en dobles enlaces olefínicos, un color claro y una buena termoestabilidad.

Sorprendentemente, se encontró entonces que ceras PP de alto punto de fusión, altamente cristalinas y, al mismo tiempo, termoestables son accesibles en elevados rendimientos de catalizador mediante polimerización directa de propileno, en particular en el caso de utilizar catalizadores de metaloceno.

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ceras de polipropileno según la reivindicación 1.

Preferiblemente, se producen ceras de polipropileno con puntos de goteo o bien de reblandecimiento mayores que 162°C. Los puntos de fusión por DSC son preferiblemente mayores que 158°C. Calores latentes de fusión preferidos son aquellos por encima de 100 J/g. Las ceras de polipropileno presentan un contenido en extremos de cadena insaturados menor que 5% y una distribución de la masa molar Mw/Mn entre 1,8 y 2,5.

Para la producción de las ceras de poliolefina utilizadas de acuerdo con la invención se emplean compuestos de metaloceno.

De acuerdo con la invención, se emplean los siguientes metalocenos:

dicloruro de dimetilsilandiilbis-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio

dicloruro de etandiilbis-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio

dicloruro de dimetilsilandiilbis-(2-metil-4-naftil-indenil)zirconio

dicloruro de dimetilsilandiilbis-6-[2,5-dimetil-3-(2'-metil-fenil)ciclopentadienil-[1,2-b]-tiofeno]zirconio, así como en cada caso los derivados de alquilo o arilo de estos dicloruros de metaloceno.

Para la activación de los sistemas de catalizador con un solo centro se emplean co-catalizadores adecuados. Co-catalizadores adecuados para metalocenos de la fórmula I son compuestos orgánicos de aluminio, en particular alumoxanos o también sistemas exentos de aluminio tales como  $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$ ,  $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$ ,  $R^{20}_3CBR^{21}_4$  o  $BR^{21}_3$ . En estas fórmulas, x significa un número de 1 a 4, los radicales  $R^{20}$  son iguales o diferentes, preferiblemente son iguales, y significan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, o dos radicales  $R^{20}$  forman un anillo junto con el átomo que los une, y los radicales  $R^{21}$  son iguales o diferentes, preferiblemente son iguales, y representan arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> que puede estar sustituido con alquilo, haloalquilo o flúor. En particular,  $R^{20}$  representa etilo, propilo, butilo o fenilo, y  $R^{21}$  representa fenilo, pentafluorofenilo, 3,5-bis-trifluorometilfenilo, mesitilo, xililo o toliilo.

Adicionalmente, a menudo es necesario un tercer componente con el fin de mantener una protección frente a venenos de catalizador polares. Para ello, son adecuados compuestos orgánicos de aluminio tales como, p. ej., trietilaluminio, tributilaluminio y otros, así como mezclas.

En función del procedimiento, también pueden pasar a utilizarse catalizadores de un solo centro soportados. Se prefieren sistemas de catalizador en los que los contenidos residuales de material de soporte y co-catalizador no rebasen una concentración de 100 ppm en el producto.

El catalizador puede dosificarse en forma de disolución, suspensión o seco en forma soportada. Como disolventes o agentes de suspensión son adecuados para el catalizador o co-catalizador, por lo general, hidrocarburos tales como hexano, ciclohexano, heptano, octano, aceites diesel técnicos, tolueno, xileno.

La polimerización puede llevarse a cabo en disolución, suspensión o en la fase gaseosa, a temperaturas entre 40 y 140°C, a una presión parcial de las olefinas entre 1 y 50 bar, a una presión parcial de hidrógeno entre 0 y 10 bar, con adición (referido al aluminio) de 0,01 a 10 mmol de co-catalizador/litro de agente de suspensión o disolvente y una relación de catalizador/co-catalizador de 1:1 a 1:1.000. La polimerización puede llevarse a cabo para la inertización con adición de otro compuesto orgánico de aluminio tal como, p. ej., trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio o isoprenilaluminio en una concentración de 1 a 0,001 mmol de aluminio/l volumen del reactor.

La polimerización se puede realizar de forma discontinua o continua, así como en una o en varias etapas.

La masa molar y, con ello, la viscosidad de fusión de las ceras de acuerdo con la invención puede regularse, tal como es conocido, con hidrógeno y/o también a través de la temperatura de polimerización. Concentraciones de hidrógeno elevadas o temperaturas de polimerización elevadas conducen, por norma general, a bajas masas molares.

5 Las ceras de acuerdo con la invención pueden modificarse químicamente mediante la introducción de funciones polares, por ejemplo con contenido en oxígeno. La modificación tiene lugar de manera conocida, p. ej. mediante reacción de injerto en los radicales con monómeros polares, por ejemplo ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o sus derivados tales como ácido acrílico, ácido maleico o anhídrido del ácido maleico, o compuestos de organosilano insaturados tales como alcoxivinilsilanos. Procedimientos para el injerto de ceras de polipropileno se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 941 257 o EP 1 508 579.

10 Las ceras de acuerdo con la invención pueden emplearse, eventualmente después de modificación polar, p. ej. como agentes dispersantes para pigmentos para la coloración de materiales sintético termoplásticos, en calidad de agentes deslizantes o de separación en el tratamiento de materiales sintéticos, en calidad de aditivo de mateado y protector contra la abrasión en tintas de imprenta y pinturas y como componente de composiciones de foto-tóner, además, preferiblemente en forma polar modificada, también para la preparación de dispersiones acuosas estables. De manera particular, las ceras de acuerdo con la invención polares modificadas son adecuadas para el empleo como inductores de adherencia y de compatibilidad en combinaciones o mezclas de materiales sintéticos termoplásticos, por ejemplo poliolefinas tales como polipropileno, con materiales de carga inorgánicos u orgánicos o materiales de refuerzo tales como fibras de vidrio, carbonato de calcio, silicatos de aluminio, dióxido de silicio, silicatos de magnesio (talco), sulfato de bario, silicatos de aluminio-potasio-sodio, metales u óxidos de metales tales como aluminio u óxidos o bien hidróxidos de aluminio, negros de carbono, grafito, serrín de madera y de corcho así como fibras naturales tales como lino o cáñamo.

15 Entre otros, debido a sus elevados puntos de fusión, las ceras de acuerdo con la invención se adecuan en particular como componentes de la receta para masas de fusión en caliente con la ventaja de elevadas estabilidades térmicas, por ejemplo para uso como pegamento de fusión en caliente o para marcaciones de carreteras.

20 Las ceras pueden elaborarse mediante pulverización o molienda para formar polvos y también pueden emplearse en esta forma si esto es necesario o ventajoso por la técnica de aplicación. En virtud de su elevada dureza y fragilidad son adecuadas de manera particular para la molienda, por ejemplo en molinos de chorro o molinos mecánicos. Los grados de finura pueden ajustarse dentro de amplios límites; se puede acceder a valores  $d_{50}$  de hasta  $< 8 \mu\text{m}$ . Las ceras pueden desmenuzarse y aplicarse tanto en forma pura como también en mezcla con ceras de otro tipo tales como ceras de amida, ceras de poliolefina no polares o polares sobre una base de no metaloceno, ceras de Montana o de carnauba, parafinas tales como parafinas de Fischer-Tropsch, u otros componentes tales como PTFE (politetrafluoroetileno).

25 Ejemplos:

30 Las viscosidades de fusión se determinaron según la norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación, los puntos de goteo según la norma DIN 510801/2 y los puntos de reblandecimiento de anillo/bola según la norma DIN EN 1427. Los puntos de fusión por DSC y los calores latentes de fusión se determinaron conforme a la norma DIN 51700. Se evaluó en cada caso la segunda curva de calentamiento y la tasa de caldeo y de refrigeración ascendió en cada caso a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

35 El examen de los extremos de las cadenas de los polímeros tuvo lugar a través de espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -RMN tal como se describe en Polymer, 1989, vol. 30, pág. 428. En la medida en que se presenten insaturados menos del 10% de todos los grupos extremos, en los ejemplos aparece la indicación "saturado".

40 Ejemplo 1

45 Una caldera de 120 L seca se lavó con nitrógeno, se presurizó a 2,4 bar de hidrógeno, se cargó con 40 L de propileno y se llevó a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Paralelamente a ello, 10 mg de dicloruro de rac-dimetilsilandiilbis(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio se disolvieron en 30 ml de disolución de metilaluminoxano toluénica (5% en peso de Al) y se pre-activó mediante reposo durante 15 minutos. La disolución de catalizador se diluyó con 170 ml de tolueno y luego se añadió a la caldera en el espacio de 30 minutos. Una vez finalizada la adición, se continuó agitando durante 30 minutos. Durante todo el tiempo de la reacción, la temperatura se mantuvo mediante enfriamiento durante 60 la presión se mantuvo constante mediante dosificación posterior de propileno y la concentración de hidrógeno se mantuvo asimismo constante mediante el paso posterior de hidrógeno. Después de transcurrido el tiempo de agitación posterior, la reacción se detuvo mediante la adición de dióxido de carbono.

Se obtuvieron 9,3 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad del catalizador de 590 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

5	Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola):	162°C
	Punto de fusión (DSC)	158°C
	Calor latente de fusión (DSC) $\Delta H$	125 J/g
	Viscosidad de fusión (170°C)	543 mPa·s.
	Ningún extremo de cadena insaturado.	

10 Ejemplo 2

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero se presurizó sólo con 1,0 bar de hidrógeno.

15 Se obtuvieron 2,1 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad del catalizador de 130 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

20	Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola):	167°C
	Punto de fusión (DSC)	158°C
	Calor latente de fusión (DSC) $\Delta H$	127 J/g
	Viscosidad de fusión (170°C)	9.560 mPa·s.
	Ningún extremo de cadena insaturado.	

Ejemplo 3

25 Se procedió como en el Ejemplo 1, pero la caldera se llenó después de la presurización con 0,2 bar de hidrógeno, con 40 L de Exxsol y 27 L de propileno, y la polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 105°C.

30 Se obtuvieron 4,3 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad del catalizador de 270 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

30	Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola):	163°C
	Punto de fusión (DSC)	160°C
	Calor latente de fusión (DSC) $\Delta H$	101 J/g
	Viscosidad de fusión (170°C)	8.300 mPa·s.
35	Ningún extremo de cadena insaturado.	

Ejemplo 4

40 Se procedió como en el Ejemplo 1, pero como catalizador se utilizó dicloruro de rac-etandiilbis(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio.

Se obtuvieron 6,0 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad del catalizador de 354 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

45	Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola):	161°C
	Punto de fusión (DSC)	158°C
	Calor latente de fusión (DSC) $\Delta H$	121 J/g
	Viscosidad de fusión (170°C)	189 mPa·s.
	Ningún extremo de cadena insaturado.	

50 Ejemplo 5

Se procedió como en el Ejemplo 4, pero se presurizó sólo con 0,5 bar de hidrógeno.

55 Se obtuvieron 5,2 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad del catalizador de 311 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

60	Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola):	162°C
	Punto de fusión (DSC)	158°C
	Calor latente de fusión (DSC) $\Delta H$	98 J/g
	Viscosidad de fusión (170°C)	5.530 mPa·s.
	Ningún extremo de cadena insaturado.	

Ejemplo 6

5 Se procedió como en el Ejemplo 3, pero en calidad de catalizador se utilizó dicloruro de rac-dimetilsilandiilbis-6-[2,5-dimetil-3-(2'-metil-fenil)ciclopentadienil-[1,2-b]-tiofeno]zirconio y se presurizó a 0,4 bar de hidrógeno. Se obtuvieron 3,9 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad de catalizador de 379 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

10 Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola): 165°C  
 Punto de fusión (DSC) 161°C  
 Calor latente de fusión (DSC) ΔH 103 J/g  
 Viscosidad de fusión (170°C) 2.440 mPa·s.  
 Ningún extremo de cadena insaturado.

15 Ejemplo 7

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero como catalizador se utilizó dicloruro de rac-dimetilsilandiilbis-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio.

20 Se obtuvieron 8,3 kg de cera de polipropileno, correspondiente a una actividad del catalizador de 560 kg de cera PP/mmol de zirconio/hora.

25 Punto de goteo/punto de reblandecimiento (anillo/bola): 163°C  
 Punto de fusión (DSC) 159°C  
 Calor latente de fusión (DSC) ΔH 109 J/g  
 Viscosidad de fusión (170°C) 750 mPa·s.  
 Ningún extremo de cadena insaturado.

30 Ejemplo 8, Ejemplo comparativo 1 (micronización):

35 La cera del Ejemplo 1 se molió en un molino de lecho fluidizado con chorro de aire opuesto AFG 100, razón social Hosokawa Alpine. Como comparación no de acuerdo con la invención se molió, bajo condiciones análogas, una cera de polipropileno producida mediante degradación térmica, del tipo L-C® 502N de la razón social Lion Chemical Co., Ltd, con un punto de reblandecimiento de 151°C y una viscosidad de fusión de 210 mPa·s/170°C. Los resultados se confrontan en la Tabla 1. Estos demuestran que con la cera del Ejemplo 1 se podía obtener un micronizado con un tamaño de partículas d50 equiparablemente fino, pero con un rendimiento claramente mayor.

	Presión de molienda, bar	Número de revoluciones del tamiz, rpm	Rendimiento g/h	Valor d50*) μm
Ejemplo 8	6,5	10.500	950	7,8
Ejemplo Comparativo 1	7,0	11.000	390	7,7

40 \*) medido según el método de difracción por láser con un aparato de la razón social Malvern.

Ejemplo 9 y Ejemplo comparativo 2 (utilización en una receta de tinta de imprenta):

45 Las ceras micronizadas del Ejemplo 8 y del Ejemplo comparativo 1 se incorporaron en una cantidad de partida de 1,5% en peso, bajo intensa agitación, con un disolvedor en una tinta offset (Novaboard cyan 4 C 86, K+E Druckfarben). Se preparó una impresión de prueba (máquina impresora multiuso de prueba, sistema Dr. Dürner, de Prüfbau) sobre papel del tipo Phoenomatt 115 g/m<sup>2</sup> (Scheufelen GmbH+Co KG) y se examinó el comportamiento a la abrasión en un dispositivo de ensayo de la abrasión (dispositivo de ensayo de la abrasión tipo Quartant de Prüfbau) a una sollicitación de la abrasión de 48 g/cm<sup>2</sup> y una velocidad de la abrasión de 15 cm/s. Se valoró la intensidad de la tinta transferida a la hoja de examen (diferencia de color según la norma DIN 6174, medición con el colorímetro Hunterlab D 25-2, Hunter). Los resultados representados en la Tabla siguiente demuestran que la cera de acuerdo con la invención es superior con respecto a la comparación en relación con la diferencia de color y, con ello, resistencia a la abrasión.

	Diferencia de color	
	100 carreras	200 carreras
Comparación sin cera	14,4	15,9

## ES 2 392 559 T3

Ejemplo 9	1,5	1,8
Ejemplo comparativo 2	2,5	3,1

Ejemplo 10, Ejemplo comparativo 3 (uso para la dispersión de pigmentos)

5 Para la producción de una tanda patrón de pigmentos, una mezcla a base de 30% en peso de la cera descrita en el Ejemplo 4, 40% en peso del pigmento C. I. pigmento azul 15:1 (C.I. N° 74160 Heucoblau® 515303) y 30% en peso de polipropileno del tipo PP HG 235 J (Borealis) se combinó en un mezclador Henschel FM 10 durante 5 min con una velocidad de agitación de 1.000 rpm a la temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se elaboró en una extrusora de doble tornillo sinfín sincrónica para formar la tanda patrón.

10 Para evaluar la calidad de dispersión, se midió el valor del filtro de presión según la norma DIN EN 13009-5. Este valor es tanto menor cuanto mejor sea la distribución del pigmento en la matriz de poliolefina. En el presente caso, resultó un valor de medición de 12,8 bar/g.

15 Como comparación servía el tipo de cera de polipropileno, producido mediante degradación térmica, L-C® 502N de la razón social Lion Chemical Co., Ltd. con un punto de reblandecimiento de 151°C y una viscosidad de fusión de 210 mPa·s/170°C, el cual se empleó de manera correspondiente al Ejemplo 9, en lugar de la cera de polipropileno de acuerdo con la invención del Ejemplo 4. El valor del filtro de presión medido ascendió a 17,9 bar/g.

20 Ejemplo 11, Ejemplo comparativo 3 (uso en masas de pegamento de fusión en caliente)

25 Se produjeron masas de pegamento de fusión de manera correspondiente a la Tabla siguiente. Los componentes se fundieron conjuntamente y se mezclaron mediante agitación a 180°C. Para examinar la cohesión, se colaron a partir de las mezclas, cuerpos moldeados conforme a la norma DIN 53455 y se examinó su estabilidad mecánica en el ensayo de tracción. Como comparación se empleó el tipo de cera de polipropileno, producida mediante polimerización según Ziegler-Natta, Licowax® PP 220 de la razón social Clariant Corporation con una viscosidad de fusión de 800 mPa·s/170°C, un punto de fusión por DSC de 154°C y un calor latente de fusión de 72 J/g. Licocene PP 1602 TP es el nombre comercial de un polímero de metaloceno-propileno poco cristalino de la razón social Clariant Corporation con un punto de reblandecimiento de anillo/bola de aprox. 90°C, Regalite® 1140 es el nombre comercial de una resina hidrocarbonada de la razón social Eastman Chem. Co.

30 La confrontación demuestra que la mezcla con cera según el Ejemplo 11 presenta, con una cohesión simultáneamente mejorada, un punto de reblandecimiento mayor y, con ello, una mayor estabilidad térmica que la mezcla comparativa con una cera de polipropileno no de acuerdo con la invención.

	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 3	
Licocene® PP 1602 TP	70	70	partes en peso
Cera del Ejemplo 7	5		partes en peso
Licowax® PP 220		5	partes en peso
Regalite® 1140	25	25	partes en peso
Punto de reblandecimiento	160	153	°C
Cohesión	5,5	3,0	N/mm <sup>2</sup>

35

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ceras de polipropileno mediante polimerización directa de propileno a temperaturas en el intervalo de 40 a 140°C, bajo una presión parcial de olefina en el intervalo de 1 a 50 bar y con ayuda de catalizadores de metalloceno elegidos del grupo consistente en:
- 5 dicloruro de dimetilsilandiilbis-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio,  
 dicloruro de etandiilbis-(2-metil-4-fenil-indenil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilandiilbis-(2-metil-4-naftil-indenil)zirconio,  
 10 dicloruro de dimetilsilandiilbis-6-[2,5-dimetil-3-(2'-metil-fenil)ciclopentadienil-[1,2-b]-tiofeno]zirconio, y sus derivados de alquilo o arilo y en presencia de un co-catalizador,  
 caracterizado porque la cera de polipropileno producida posee
- a) un punto de goteo o bien de reblandecimiento anillo/bola según la norma DIN EN 1427 mayor que 160 °C,  
 b) un calor latente de fusión según la norma DIN 51700 mayor que 90 J/g,  
 c) un punto de fusión por DSC según la norma DIN 51700 de > 157 °C y  
 15 d) una viscosidad, medida según la norma DIN 53019 en masa fundida a 170 °C, entre 50 y 20.000 mPa·s, porque la cera de polipropileno producida posee una distribución de la masa molar  $M_w/M_n$  en el intervalo de 1,8 a 2,5 y porque el contenido de la cera de polipropileno producida en extremos de cadena insaturados es menor que 5%.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como co-catalizador se emplean compuestos orgánicos de aluminio, en particular alumoxanos o sistemas exentos de aluminio del grupo:
- $$R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4, R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4, R^{20}_3CBR^{21}_4 \text{ o } BR^{21}_3,$$
- 25 en donde x es un número de 1 a 4, los radicales  $R^{20}$  son iguales o diferentes y significan alquilo  $C_1-C_{10}$  o arilo  $C_6-C_{18}$ , o dos radicales  $R^{20}$  forman un anillo junto con el átomo que los une, y los radicales  $R^{21}$  son iguales o diferentes y representan un radical arilo  $C_6-C_{18}$  eventualmente sustituido.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque a la mezcla de reacción se añaden adicionalmente compuestos orgánicos de aluminio o mezclas de los mismos.
- 30 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 precedentes, caracterizado porque el catalizador y el co-catalizador se añaden a la mezcla de reacción en disolución o suspendidos.
- 35 5.- Uso de ceras de polipropileno producidas según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 como agentes dispersantes para pigmentos.
- 6.- Uso de ceras de polipropileno producidas según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 en foto-tóneres.
- 40 7.- Uso de ceras de polipropileno producidas según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 como agentes deslizantes o de separación para el tratamiento de materiales sintéticos.
- 45 8.- Uso de ceras de polipropileno producidas según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 para la preparación de dispersiones acuosas.
- 9.- Uso de ceras de polipropileno producidas según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 como componente de receta en masas de fusión en caliente.