

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 012**

51 Int. Cl.:

|                   |           |                   |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| <b>C08J 5/18</b>  | (2006.01) | <b>B01D 67/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08J 3/205</b> | (2006.01) | <b>C07C 55/02</b> | (2006.01) |
| <b>C08J 3/20</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>C08K 5/098</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C08K 5/00</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>B01D 69/02</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>B01D 71/26</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>B29C 55/00</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>H01M 2/16</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>C07C 51/41</b> | (2006.01) |                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11002082 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2441792**

54 Título: **Aditivo beta de nucleación de alta actividad para Polipropileno**

30 Prioridad:

**13.10.2010 WO PCT/EP2010/006240**

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

**23.03.2015**

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)  
Bergstrasse  
66539 Neunkirchen, DE**

72 Inventor/es:

**BUSCH, DETLEF;  
KLEIN, DOMINIC y  
SCHMITZ, BERTRAM**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 532 012 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).

**ADITIVO BETA DE NUCLEACIÓN DE ALTA ACTIVIDAD PARA POLIPROPILENO****DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere a un procedimiento para aumentar la proporción de modificación  $\beta$ -cristalina en polipropileno.

Del polipropileno se conocen, además de la fase amorfa, tres fases cristalinas distintas, las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Usualmente al enfriar masas fundidas de polipropileno se forma predominantemente el PP  $\alpha$ -cristalino. Mediante una determinada conducción de la temperatura al enfriar una masa fundida de polipropileno, puede generarse una proporción elevada de fase  $\beta$ -cristalina. La proporción de PP  $\beta$ -cristalino así generada es de menos del 10%. La modificación  $\beta$  hexagonal del PP se caracteriza frente a la modificación  $\alpha$  monoclina por mejores propiedades mecánicas, en particular mayor resistencia a los impactos y resistencia a la tensofisuración. Además de ello, presenta la modificación  $\beta$  del polipropileno, con 148-155°C, un punto de fusión claramente inferior al de la modificación  $\alpha$ , que tiene un punto de fusión de 160-170°C. Una proporción elevada de polipropileno  $\beta$ -cristalino repercute favorablemente por lo tanto en algunas aplicaciones sobre determinadas propiedades de uso del polipropileno. Por esta razón se desarrollaron en el pasado algunos aditivos que originan proporciones aún mayores de polipropileno en la modificación  $\beta$  y que por lo tanto se denominan en general nucleadores  $\beta$  o agentes de nucleación  $\beta$ .

Como nucleador  $\beta$  con elevada actividad se describe el colorante  $\gamma$ -quinacridona en la patente alemana 1188278. No obstante, el inconveniente de este agente de nucleación es el intenso tono rojo y la insuficiente estabilidad térmica, que al realizar el compuesto da lugar a menudo a que se descomponga el medio de nucleación y con ello a que se pierda su actividad.

En la patente US 3540979 se describe la sal cálcica del ácido ftálico como agente de nucleación  $\beta$  térmicamente estable. El inconveniente de este medio de nucleación es la baja actividad. La proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino que así se alcanza es como máximo del 70% (K-0,5-0,7).

El documento DE 3610644 describe un sistema de nucleación bicomponente de carbonato cálcico y ácidos dicarboxílicos orgánicos. No obstante, este sistema de nucleación muestra en la práctica una actividad que oscila. Por ello carece de reproducibilidad. La utilización directa de sales de calcio de diversos ácidos dicarboxílicos se describe en la patente DE 4420989. El efecto nucleador  $\beta$  de diversas dicarboxamidas, en particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalen-dicarboxamida, se describe en el documento EP 0557721. Los inconvenientes de este nucleador son los elevados costes del educto, así como las complicadas etapas de síntesis durante la fabricación.

Los documentos Dou, Q., J. Macromolecular Sc. (Ciencia Macromolecular) Part B: Physics, Marcel Dekker Inc., New York, NY, US, vol. 46, n° 6.1, nov. 2007 (2007-11-01), págs. 1063-1080 y (autor desconocido) IP.COM Journal, IP.COM INC., West Henrietta, NY, US, 2 septiembre 2004 (2004-09-02) y Dou, Q., J. Elastómeros y Plásticos, SAGE Publications Ltd. GB, vol. 41, 13 julio 2009 (2009-07-13) dan a conocer procedimientos para fabricar polipropilenos con una elevada proporción de propileno  $\beta$ . No obstante, los mismos no dan indicaciones más precisas relativas a la fabricación y propiedades de los agentes de nucleación, en particular no se da ninguna indicación sobre la utilización eventual de un tamaño de partículas a escala nano.

La tarea de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para fabricar polipropileno  $\beta$ -cristalino, así como agentes de nucleación  $\beta$  adecuados con elevada actividad  $\beta$ . Mediante el procedimiento deben poder alcanzarse elevadas proporciones  $\beta$  de manera reproducible y fiable. El procedimiento debe realizarse de manera sencilla y eficiente. La modificación de los agentes de nucleación  $\beta$  no debe perjudicar las características de uso importantes usuales en el polipropileno.

Esta tarea se resuelve mediante un procedimiento para fabricar polipropileno con una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino, en el que se mezclan al menos una sal de ácido dicarboxílico Me(II) de un metal de transición divalente de la fórmula  $Me^{2+}(-OOC-(CH_2)_x COO^-)$ , siendo x de 2 a 10 y al menos un polipropileno y se funden a una temperatura de al menos 150°C y a continuación se enfrían tal que la masa fundida de polipropileno enfriada presenta una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino.

Entonces se genera al enfriar la masa fundida de polipropileno una proporción  $\beta$  de más de 50 hasta < 100% en peso, preferiblemente de 70 hasta < 100%, determinándose esta proporción  $\beta$  mediante medición DSC (calorimetría diferencial de barrido) en la masa fundida enfriada a partir de la primera curva de calentamiento. Además presenta la antes citada sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm, determinándose este tamaño de las partículas en una lámina estirada biaxialmente o en una lámina cast como pieza de ensayo en una toma de la muestra en un microscopio electrónico de barrido.

Esta tarea se resuelve también mediante el procedimiento citado, realizándose el enfriamiento de la masa fundida de polipropileno en una gama de temperaturas de 100 - 140 °C.

## ES 2 532 012 T3

- 5 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, fundiéndose la mezcla de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) en un extrusor, preferiblemente en un extrusor de dos tornillos sin fin, a una temperatura de 150 a 280 °C.
- 10 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados en el que el polipropileno es un polipropileno isotáctico con un punto de fusión en la gama de 140 a 170 °C.
- 15 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que el polipropileno es un copolímero con una proporción de comonomero en etileno y/o butileno de hasta un 10%.
- 20 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, siendo el polipropileno una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de propileno y/o terpolímero de propileno.
- 25 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) presenta un tamaño medio de partículas inferior a 500 nm, preferiblemente de 1 a 30 nm.
- 30 Se describe también que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) presenta un tamaño medio de partículas de más de 500 nm, preferiblemente de > 500 nm hasta 5 µm.
- 35 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) es un adipato o pimelato o suberato.
- 40 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) está dotada de un recubrimiento superficial.
- 45 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que el recubrimiento superficial está compuesto por ácidos grasos de cadena larga, preferiblemente ácido oléico o ácido estearínico, silanos, aminas o sulfonatos.
- 50 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que se fabrica una mezcla de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) y esta mezcla se funde y enfría.
- 55 Esta tarea se resuelve también mediante uno de los procedimientos antes indicados, en el que se fabrica un compuesto de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) y este compuesto se mezcla con polipropileno, se funde y se enfría.
- 60 Esta tarea se resuelve además mediante un procedimiento para fabricar una lámina plana estirada biaxialmente, en el que se mezclan una sal de ácido dicarboxílico Me(II) de un metal de transición divalente, tal como antes se ha descrito, y polipropileno y se funden en un extrusor a una temperatura de al menos 150 °C y la masa fundida se extrusiona a través de una boquilla plana y la masa fundida se enfría para formar una lámina previa tal que resulta una proporción de al menos 50% de polipropileno β cristalino y en el que la lámina previa se calienta y se estira en la dirección longitudinal y en la dirección transversal tal que el polipropileno β cristalino de la lámina previa se transforma en una modificación alfa del polipropileno.
- 65 Esta tarea se resuelve también mediante una mezcla o compuesto de poliolefina y al menos una sal de ácido dicarboxílico Me(II) de un metal de transición divalente de la fórmula  $\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-)$ , siendo el  $\text{Me}^{2+}$  un metal divalente de un grupo de transición y teniendo x un valor de 2 a 10 y presentando la sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm.
- 70 Se describe también la mezcla antes indicada o el compuesto antes indicado, teniendo la sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de más de 500 nm, preferiblemente de > 500 nm hasta 5 µm.
- 75 Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que la poliolefina es un homopolímero de propileno isotáctico, un copolímero de propileno, un terpolímero de propileno o un polietileno o una mezcla de una o varias de estas poliolefinas.
- 80 Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que el homopolímero de propileno isotáctico presenta una isotacticidad de al menos un 95%, midiéndose la isotacticidad mediante espectroscopio 13-NMR (triada) en base a la proporción insoluble en n-heptano del homopolímero de propileno isotáctico.

Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que el homopolímero de propileno isotáctico presenta una isotacticidad de menos del 95%, midiéndose la isotacticidad mediante espectroscopio 13-NMR (triada) en base a la proporción insoluble en n-heptano del homopolímero de propileno isotáctico.

5

Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que la mezcla contiene adicionalmente poliolefina, preferiblemente polietileno.

10

Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que la mezcla o el compuesto presenta una proporción máxima  $\beta > 90\%$ , determinándose esta proporción  $\beta$  máxima mediante medición DSC en la segunda curva de calentamiento.

15

Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) es un pimelato-Me(II), adipato-Me(II) o suberato-Me(II).

Esta tarea se resuelve también mediante una/o de las mezclas o compuestos antes indicados, en la/el que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) está recubierta mediante ácidos carboxílicos superiores, silanos, aminas o sulfonatos, preferiblemente mediante ácido oléico o ácido estearínico.

20

Esta tarea se resuelve también utilizando una sal de ácido dicarboxílico de sales de ácido dicarboxílico Me(II) de la fórmula  $\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-)$ , siendo el  $\text{Me}^{2+}$  un metal divalente de un grupo de transición y teniendo x un valor de 2 a 10, como agente de nucleación  $\beta$  en polipropileno y presentando la sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm.

25

Esta tarea se resuelve también mediante un procedimiento para fabricar sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano de la fórmula  $\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-)$ , siendo el  $\text{Me}^{2+}$  un metal divalente de un grupo de transición y teniendo x un valor de 2 a 10 y en el que se fabrica una solución acuosa de un ácido dicarboxílico y a esta solución acuosa se le añade una solución salina Me(II) o una sal Me(II) y la sal de ácido dicarboxílico precipitada de un metal de transición divalente se separa y se seca y la sal de ácido dicarboxílico desecada se diluye en suspensión en un medio líquido no acuoso y los lodos se procesan para triturar la sal de ácido dicarboxílico disuelta en suspensión de un metal de transición divalente, presentando la sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm.

30

Las reivindicaciones subordinadas dependientes indican formas de ejecución preferentes de la invención.

35

La presente invención se basa en el descubrimiento de que las sales de ácido dicarboxílico de un metal de transición divalente (denominadas también a continuación sales de ácido dicarboxílico Me(II)), al enfriarse una masa fundida de polipropileno que contiene al menos una sal de ácido dicarboxílico Me(II), dan lugar a la formación de una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino.

40

Las sales de ácido dicarboxílico Me(II) [ $\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-)$ ] son sales de los metales de transición divalentes. Los ácidos dicarboxílicos son ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, que corresponden a la fórmula general  $\text{H-OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COOH}$ , siendo X de 2 a 10. Son ácidos dicarboxílicos preferidos el ácido pimelínico (1,6-ácido hexanodioico con X=4); ácido adipínico (1,5-ácido pentanodicarboxílico con X=3) y ácido subérico (1,7-ácido heptanodioico con X= 5). Son metales divalentes de transición por ejemplo níquel, hierro, rutenio, osmio, cobre, plata, oro, cobalto, cinc, cadmio, mercurio, rodio, iridio, paladio, escandio, hafnio, titanio, vanadio, niobio, tantalio, wolframio, manganeso, tecnecio, renio, platino, paladio, estaño o plomo, así como los elementos del grupo del lantano y del grupo del actinio, todos en su forma divalente. Los metales de transición divalentes se denominarán a continuación también abreviadamente Me(II).

45

50

La síntesis de las sales de ácido dicarboxílico Me(II) se realiza mediante la reacción de precipitación de por sí conocida de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido pimelínico, ácido adipínico o ácido suberínico, con sales de metales de transición divalentes, como por ejemplo cloruros, carbonatos o hidróxidos, ya que se evita la formación de ácido clorhídrico o de  $\text{CO}_2$  como subproducto. Para la transformación se pone a disposición en general una solución acuosa del ácido dicarboxílico alifático. El ácido dicarboxílico alifático se añade a agua y se calienta agitando hasta que se ha disuelto el ácido dicarboxílico alifático, por ejemplo a una temperatura de 70 a 95 °C, preferiblemente de 75 a 90 °C. A continuación se añade a esta solución de ácido dicarboxílico, siguiendo con la agitación, la sal de Me(II), preferiblemente  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  directamente o bien una solución acuosa de sal de Me(II), preferiblemente una solución de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Los reactivos se utilizan aquí en general en cantidades estequiométricas. Entonces se precipita la sal de ácido dicarboxílico Me(II) como precipitado fino. El precipitado se sedimenta, se separa y se seca mediante procedimientos adecuados, por ejemplo en un armario de secado con un secado previo a 100-120 °C. A continuación, por ejemplo bajo vacío, por ejemplo en un armario de secado al vacío, a unos 150 a 200 °C, se reduce aún más el contenido en humedad residual de la sal de ácido dicarboxílico Me(II). Preferiblemente el contenido en agua de la sal de ácido dicarboxílico Me(II) desecada es de 0 - 2 % en peso, preferiblemente > 0 a 1 % en peso. De esta manera se obtiene una sal de ácido dicarboxílico Me(II) seca, pulveriforme.

55

60

65

5 Para la fabricación de sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano con un tamaño de partículas inferior a 500 nm, son adecuadas también las transformaciones antes descritas de sales Me(II) con el correspondiente ácido dicarboxílico en el medio acuoso y subsiguiente secado. Las sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano tienen en general un tamaño de partículas de 1 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 300 nm, estando incluidas a la vez partículas o aglomerados con un tamaño de partículas de > 1 µm hasta menos de un 3%, preferiblemente >0 hasta <1%. Así se encuentra también el tamaño medio de partículas de las sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano en la zona indicada de 1 a 500 nm, preferiblemente de 5 a 300 nm. Correspondientemente el tamaño de las partículas de sales de ácido dicarboxílico Me(II) no a escala nano es > 500 nm, preferiblemente de 700 nm hasta 5 µm, en particular 800 nm hasta 3 µm.

15 Para la fabricación de sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano se diluye en suspensión la sal de ácido dicarboxílico Me(II) pulveriforme seco tras la precipitación y el secado en un medio líquido no acuoso y se elabora por ejemplo moliendo los lodos. En general se diluyen en suspensión al menos un 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10% a 50% en peso, en particular de 15 a 40% referido al peso de la fase líquida no acuosa, de la sal de ácido dicarboxílico Me(II) en la fase líquida no acuosa. Este lodo se muele a continuación. Para la trituración sirven por ejemplo molinos de mortero usuales, ultrasonidos o un molino de bolas u otros procesos usuales de molienda en húmedo o de trituración. En este proceso se tritura la sal de ácido dicarboxílico Me(II) hasta un tamaño de partículas de menos de 1 a 500 nm, en particular de 5 a 300 nm. La sal de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano forma tras la trituración en la fase líquida no acuosa una dispersión estable en el aglomerado de más de 1000 nm sólo en pequeñas cantidades o bien no existe en absoluto. La transición a la fase de dispersión a escala nano se manifiesta también en que la sal de ácido dicarboxílico Me(II) diluida en suspensión se sedimenta de nuevo antes de la molienda primeramente de forma directa, por ejemplo dentro de unos pocos minutos, pero tras la molienda forma una dispersión estable, lechosa, turbia, en la que las partículas ya no se depositan. Esta dispersión es estable durante un período de tiempo usual hasta el procesamiento, por ejemplo durante un período de al menos una o también varias horas. Dado el caso puede filtrarse adicionalmente la dispersión, para separar los aglomerados aún existentes tras la molienda. El medio filtrante se elige tal que se separen todas las partículas con un tamaño de > 1 µm y la dispersión quede a continuación libre de partículas de este tamaño o al menos contenga menos de un 1% de las mismas.

35 Bajo medio líquido no acuoso o fase líquida no acuosa se entiende en el sentido de la presente invención un compuesto orgánico que a la temperatura ambiente es líquido y cuyo contenido en agua es < 1%, por ejemplo alcoholes, alcanos inferiores, cetonas y líquidos similares. Se prefieren el hexano, heptano o etanol, butanol o isopropanol o acetona. Pueden utilizarse también mezclas de estas fases líquidas.

40 El secado significa, en función del contexto de que se trate y en el sentido de la presente invención, tanto la eliminación de agua o humedad como también la separación del medio líquido no acuoso.

45 La dispersión puede mezclarse directamente con el propileno, por ejemplo en forma de polvo o granulado, por ejemplo en un mezclador de tambor y secarse. Alternativamente se separa la fase líquida no acuosa de la dispersión y el polvo así obtenido de sal de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano se mezcla con polipropileno en forma de polvo o granulado. Mediante ambas variantes posibles del procedimiento se obtiene una mezcla de sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano y polipropileno. La separación de la fase líquida no acuosa se realiza en ambos procedimientos con los medios adecuados usuales, por ejemplo mediante evaporación, extracción en vacío, destilación o mediante una prensa de filtrado. Las mezclas contienen en general entre 0 y 2% de la fase líquida, preferiblemente >0 a 1% en peso.

50 Todas las sales de ácido dicarboxílico Me(II) antes descritas se mezclan tras el secado con el polipropileno o forman compuestos con el mismo, mediante procedimientos usuales. Para ello se fabrican por ejemplo mezclas previas mecánicas de granulado de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II), dado el caso como dispersión. Preferiblemente se fabrica un compuesto a partir de la sal de ácido dicarboxílico Me(II) y el polipropileno. Bajo compuesto se entiende en el sentido de la presente invención una mezcla homogénea de al menos un polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) como aditivo. La fabricación del compuesto se realiza usualmente fundiendo la mezcla previa o polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) a temperaturas adecuadas, como por ejemplo en una gama de 160 a 300 °C. La fusión se realiza preferiblemente en un extrusor adecuado, por ejemplo un extrusor de dos tornillos sin fin, que garantiza a la vez una buena mezcla de la sal de ácido dicarboxílico Me(II) en el polipropileno. La mezcla fundida se extrusiona para formar granos de granulado y éstos se enfrían a temperaturas adecuadas. Durante la formación del compuesto pueden añadirse además al polipropileno otros aditivos y/u otras poliolefinas, por ejemplo polietilenos.

65 La mezcla o el compuesto de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) contiene en general al menos un 85%, preferiblemente un 95 hasta <100% en peso, en particular 97 hasta <100% en peso de un polipropileno, así como dado el caso otros aditivos y 0,0001 hasta 5% en peso, preferiblemente de 0,001 a 3% en peso de sal de ácido dicarboxílico Me(II). En particular para aplicaciones de láminas se prefiere un contenido de 0,001 a 2% de sales de ácido dicarboxílico Me(II) en el compuesto o la mezcla. Las

indicaciones en % en peso se refieren en cada caso al peso de la mezcla o del compuesto. Dado el caso pueden mezclarse también diversas sales de ácido dicarboxílico Me(II). Además pueden utilizarse las sales de ácido dicarboxílico Me(II) también junto con otros elementos de nucleación  $\beta$  de por sí conocidos.

5

Dado el caso, para evitar la formación de aglomerados, en particular en las sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano y para mejorar la dispersabilidad de las sales de ácido dicarboxílico Me(II) en la matriz de polipropileno, puede añadirse una sustancia activa superficialmente, como por ejemplo ácidos dicarboxílicos superiores, silanos, aminas o sulfonatos. Se prefieren especialmente para estos fines ácidos grasos de cadena larga, como ácido oléico o ácido estearínico. La adición de estas sustancias auxiliares se realiza por ejemplo mezclando las sales de ácido dicarboxílico Me(II) con polipropileno o bien durante la fabricación de la dispersión o bien al mezclar la dispersión con polipropileno. Tales procedimientos se conocen de por sí por el estado de la técnica, por ejemplo en Macromol. Mater. Eng. 275, 8-17 (2000), así como en GAK 5/1988 año 41, página 211 y sig. o Macromol. Rapid Commun, 2001, 22, 176-180. Tales recubrimientos se utilizan preferentemente para sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano.

10

15

20

Las mezclas o compuestos correspondientes a la invención de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) pueden utilizarse directamente para fabricar productos como por ejemplo piezas de fundición inyectada, láminas porosas, fibras, etc., o elaborarse junto con otras poliolefinas y/u otros aditivos.

25

30

Los polipropilenos incluyen en el sentido de la presente invención homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con uno o varios comonómeros olefínicos con 2 ó 4 hasta 10 átomos de C. En general contienen los polímeros de propileno de 70 a 100% en peso, preferiblemente de 80 a 99% en peso, en particular de 90 a 98% en peso de propileno. El correspondiente contenido en comonómero de como máximo un 30% en peso o bien de 1 a 20% en peso o bien de 2 a 10% en peso, cuando existe, está compuesto en general por etileno y/o butileno. Las indicaciones en % se refieren en cada caso al polímero de propileno. Son copolímeros adecuados, que contienen preferiblemente etileno y/o butileno como comonómero, copolímeros estadísticos o copolímeros de bloque. Se prefieren también homopolímeros de propileno isotácticos con un punto de fusión de 140 a 170°C, preferiblemente de 155 a 165°C y un índice de fluidez (medición DIN 53 735 a 21,6 N de carga y 230°C) de 1,0 hasta 50 g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 20 g/10 min.

35

40

La proporción soluble en n-heptano de los polipropilenos es en general de 1 a 10% en peso, preferiblemente 2-5% en peso referido al polímero inicial. La distribución de pesos moleculares de los polipropilenos puede variar. La relación entre el promedio en peso  $M_w$  y el promedio numérico  $M_n$  se encuentra en general entre 1 y 15, preferiblemente entre 2 y 10, de manera muy especialmente preferente de 2 a 6. Una distribución tan estrecha de los pesos moleculares de los polipropilenos se alcanza por ejemplo mediante su descomposición peroxídica o mediante fabricación del polipropileno mediante catalizadores metalocénicos adecuados.

45

En otra forma de ejecución de la invención, el polipropileno utilizado, en particular homopolímero de propileno, es de elevada isotacticidad. Para tales polipropilenos de elevada isotacticidad, el índice de isotaxia en cadena (triada) determinado mediante espectroscopia  $^{13}\text{C}$ -NMR de la parte del polipropileno soluble en n-heptano es de al menos un 95%, preferiblemente 96 a 99%.

50

55

Según el procedimiento correspondiente a la invención para fabricar polipropileno con una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino, se funde primeramente una mezcla o un compuesto de polipropileno y sal de ácido dicarboxílico Me(II) a temperaturas adecuadas. La fusión se realiza preferiblemente en un extrusor adecuado, por ejemplo en un extrusor de dos tornillos sin fin, que a la vez garantiza una buena distribución de las sales de ácido dicarboxílico Me(II) en el polipropileno. La temperatura del extrusor se encuentra en general entonces en la gama de 180 a 280°C. La mezcla fundida se extrusiona y se enfría a temperaturas adecuadas. En otras variantes del procedimiento se realiza la fabricación de la mezcla y/o del compuesto tal como antes se ha descrito en una etapa de trabajo anterior. Estas mezclas o compuestos se utilizan a continuación en el procedimiento correspondiente a la invención junto con otro polipropileno, que puede ser el mismo polipropileno que en la mezcla/compuesto o un propileno distinto del mismo. Las mezclas o compuestos pueden fundirse en cualquier herramienta de extrusión o en una amasadora y se mezclan con el otro polipropileno.

60

65

Es esencial para la invención que tras la extrusión se enfríe el polipropileno fundido que contiene la sal tal que tenga lugar el efecto de nucleación  $\beta$  de las sales de ácido dicarboxílico Me(II). Para ello ha de enfriarse preferentemente la masa fundida lentamente a una temperatura en la gama de 60 a 140 °C, preferiblemente a 80 hasta 130 °C. Cuanto más próxima se encuentre esta temperatura a la temperatura de cristalización del polipropileno  $\beta$ -cristalino (<140 °C), tanto más favorables son las condiciones para la formación de la modificación  $\beta$ -cristalina. De esta manera puede generarse mediante la elección de la temperatura al enfriar una proporción más o menos elevada de polipropileno  $\beta$ . Adicionalmente, la permanencia de la masa fundida a enfriar en la correspondiente temperatura tiene una influencia sobre la proporción  $\beta$  lograda. Para conseguir una proporción  $\beta$  lo más alta posible, debe enfriarse la masa fundida

lentamente a temperaturas más elevadas (120 -140°C), dependiendo el tiempo de permanencia necesario a la temperatura indicada en cada caso individual también de la conformación en la extrusión.

5 En función del caso de aplicación, pueden ser suficientes también proporciones  $\beta$  inferiores, como por ejemplo de 10 a 50% en el polipropileno. Las sales de ácido dicarboxílico Me(II) de nucleación  $\beta$  repercuten en estos casos positivamente, ya que puede aumentarse la velocidad de enfriamiento, es decir, pueden utilizarse velocidades de extracción mayores.

10 Mediante el procedimiento correspondiente a la invención es posible lograr con las correspondientes condiciones de enfriamiento un contenido en polipropileno  $\beta$  de  $> 50\%$  hasta  $<100\%$  en peso, preferiblemente de 70 a 99% en peso, en particular de 90 a 99% (método DSC, 1ª curva de calentamiento). Por ejemplo se determinó mediante mediciones DSC (1ª curva de calentamiento, método que se describe a continuación) en homopolímero de propileno isotáctico con 0,2 por ciento en peso de sal de ácido dicarboxílico Me(II), una proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino de hasta un 98,5%.

15 El procedimiento correspondiente a la invención puede emplearse ventajosamente en la fabricación de láminas, cuerpos moldeados, en particular tubos y tubos flexibles, fibras y otros procesos de extrusión. La proporción  $\beta$  elevada en el propileno repercute favorablemente en las más diversas aplicaciones de extrusión, por ejemplo al poder reducirse las temperaturas de extrusión. Para algunas aplicaciones es ventajosa una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino, ya que de esta manera mejoran las propiedades de uso del polipropileno, lográndose por ejemplo un elevado coeficiente de resiliencia y resistencia a la tensofisuración del polipropileno. En otra aplicación se utiliza la elevada proporción  $\beta$  en el polipropileno para fabricar láminas porosas mediante transformación de la modificación  $\beta$  en la modificación alfa en el estiraje de las láminas o para generar superficies ásperas en una lámina estirada.

20 Básicamente pueden utilizarse en el procedimiento correspondiente a la invención todos los polipropilenos antes descritos, es decir, homopolímeros de propileno y/o copolímeros de propileno y/o terpolímeros de propileno. En general se prefieren homopolímeros de propileno.

30 Se encontró que las sales de ácido dicarboxílico Me(II) pueden utilizarse también muy ventajosamente en un procedimiento para fabricar una lámina porosa, preferiblemente estirada biaxialmente o también una lámina con una o varias capas porosas. Los elevados contenidos en polipropileno  $\beta$  repercuten positivamente en la porosidad de esta lámina o bien de la capa porosa y en su permeabilidad al gas. Cuando se utilizan las sales de ácido dicarboxílico Me(II) correspondientes a la invención, pueden utilizarse condiciones de estiraje, en particular elevados factores de estiraje, que originan una porosidad especialmente elevada de la lámina o bien de la capa, resultando a la vez una seguridad de deslizamiento sorprendentemente buena para la lámina. Dado el caso puede utilizarse la invención también en una lámina multicapa que incluye, además de una o varias capa/s porosa/s, también otra u otras capa/s esencialmente impermeable/s al gas, por ejemplo de poliolefinas. Las indicaciones contenidas en esta descripción relativas a la lámina porosa son válidas en el sentido correspondiente de la misma forma o de forma análoga también para la capa porosa o las capas porosas de una lámina multicapa.

45 En detalle, se funden durante la fabricación de una lámina de polipropileno porosa estirada biaxialmente todos los componentes de la capa o capas porosas en uno o varios extrusores a una temperatura de al menos 160°C. El polímero fundido mono- o multicapa se co/extrusiona a través de una boquilla plana, se toma mediante un cilindro de toma y se enfría sobre el cilindro de toma tal que la masa fundida se solidifica para formar una lámina previa y resulta la proporción deseada de polipropileno  $\beta$ -cristalino. Este enfriamiento de la masa fundida se realiza preferiblemente en una gama de temperaturas de 80 a 130 °C, contribuyendo una larga permanencia a esta temperatura a una elevada proporción de polipropileno  $\beta$ . Para la fabricación de una lámina y/o capa porosa, se pretende en general una proporción de al menos un 40%, preferiblemente de 60 a 98% de polipropileno  $\beta$  en la lámina previa (medido según DSC, 1ª curva de calentamiento) y por el contrario para generar aspereza superficial pueden ser suficientes proporciones inferiores de por ejemplo 10 a 40%. A continuación se calienta la lámina previa de la manera conocida y se estira en dirección longitudinal, preferiblemente a una temperatura inferior a 140 °C, en particular de 80 a 125 °C y con un factor de estiraje de 2,5:1 a 6:1. Tras el estiraje longitudinal se calienta de nuevo la lámina estirada longitudinalmente y se estira en dirección transversal, preferiblemente a una temperatura superior a 110°C, en particular de 120 a 145°C y con una relación de estiraje de 3:1 a 8:1. Debido a las temperaturas elegidas en el estiraje, se transforma el polipropileno  $\beta$ -cristalino de la lámina previa en la modificación alfa del polipropileno y genera, en función de las condiciones del procedimiento y de la proporción  $\beta$  en la lámina, una estructura porosa continua a modo de red en la lámina o bien en la capa porosa o al menos una rugosidad superficial mediante cavidades a modo de cráter, que resultan en los procesos de transformación. Tales estructuras superficiales rugosas se desean por ejemplo en láminas con carácter similar al del papel o en láminas para condensadores, que pueden utilizarse como dieléctrico en condensadores. Para no afectar negativamente a las propiedades eléctricas de tales láminas para condensadores, se prefiere utilizar la sal de ácido dicarboxílico Me(II) sólo en la/s capa/s de cubierta que debe/n presentar la rugosidad superficial. Se encontró que en particular las sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano no afectan negativamente, o sólo lo hacen muy ligeramente, a las propiedades eléctricas de la lámina.

Sorprendentemente tiene la lámina o bien la capa que contiene las sales de ácido dicarboxílico Me(II) correspondientes a la invención una porosidad muy alta y uniforme y una buena resistencia mecánica. La distribución uniforme del tamaño de los poros puede observarse bien en tomas REM. El tamaño medio de los poros (bubble point) se encuentra en la gama de 10 a 350 nm, preferiblemente en la gama de 40 a 300 nm. En la fabricación de la lámina porosa o de la lámina con capa porosa, muy raramente se producen grietas, es decir, el procedimiento tiene una elevada seguridad de deslizamiento. La lámina puede estirarse con factores muy altos, con los que pueden lograrse porosidades extremadamente altas. Básicamente puede variar el coeficiente de Gurley de las diversas formas de ejecución de la lámina porosa en una amplia gama. Para tales láminas que incluyen sólo láminas porosas y que se utilizan por ejemplo como láminas de membrana, se encuentra el coeficiente de Gurley en general en una gama de 100-5000s, preferiblemente de 100 a 2000s. Sorprendentemente pueden fabricarse según la presente invención, mediante elevados factores de estiraje, también láminas porosas con coeficientes Gurley muy bajos de 10 a <100s, preferiblemente de 15 a 80s, en particular de 15 a 50s manteniendo aún la seguridad del procedimiento. También pueden fabricarse con seguridad de deslizamiento láminas porosas incluso con coeficientes Gurley < 600s y porosidades > 50% con un espesor inferior a 30µm, preferiblemente 10-25 µm, en particular 12-20 µm.

La lámina porosa o bien la/s capa/s porosa/s de la lámina contiene/n en otra forma de ejecución sales de ácido dicarboxílico Me(II) y homopolímero de propileno isotáctico y copolímero de bloque de propileno, así como dado el caso otras poliolefinas que no afectan negativamente a la porosidad. En estas formas de ejecución contiene la lámina o bien la capa porosa en general de 50 a 85% en peso, preferiblemente de 60 a 75% en peso de homopolímeros de propileno y de 15 a 50% en peso de copolímeros de bloque de propileno, preferiblemente de 25 a 40% en peso, y de 0,001 a 5% en peso, preferiblemente 50-10.000 ppm de la sal de ácido dicarboxílico Me(II) como elemento de nucleación β, referido al peso de la capa porosa o bien referido al peso de la lámina. Dado el caso están incluidos adicionalmente aditivos usuales en pequeñas cantidades inferiores al 2% en peso, por ejemplo estabilizadores y neutralizadores. En el caso de que estén incluidas otras poliolefinas, se reduce correspondientemente la proporción del homopolímero de propileno o del copolímero de bloque. Otras poliolefinas son por ejemplo polietilenos, como HDPE o MDPE. En general estos polietilenos como HDPE y MDPE son incompatibles con el polipropileno y forman en mezcla con polipropileno una fase separada, que se hace patente en una medición DSC mediante un pico de fusión separado en la gama de la temperatura de fusión del polietileno. El HDPE tiene en general un punto de fusión medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20°C/min) de entre 120 y 145 °C, preferiblemente 125-140°C, un MFI (50N/190 °C) superior a 0,1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0,6 a 20 g/10 min, medido según DIN 53 735 y una cristalinidad de 35 a 80%, preferiblemente de 50 a 80% y una densidad, medida a 23°C según DIN 53 479 procedimiento A, o ISO 1183 de > 0,94 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. El MDPE tiene en general un punto de fusión medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20°C/min) de entre 115 y 130 °C, preferiblemente 120-125°C, un MFI (50N/190 °C) de más de 0,1 hasta 50 g/10 min, preferiblemente de 0,6 a 20 g/10 min, medido según DIN 53 735, una densidad medida a 23°C según DIN 53 479, procedimiento A, o bien ISO 1183 de > 0,925 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

En general la cantidad de polímeros adicionales es de 0 a <50% en peso, preferiblemente de 0,5 a 40% en peso, en particular de 1 a 30% en peso, cuando los mismos están incluidos adicionalmente. En estos casos se reduce correspondientemente la proporción antes descrita de polipropilenos o copolímeros de bloque de propileno. De la misma manera se reduce la citada proporción de polímeros de propileno o copolímeros de bloque de propileno cuando se utilizan mayores cantidades de hasta un 2% en peso de agente de nucleación.

La lámina porosa puede ser monocapa o multicapa. El espesor de la lámina porosa se encuentra en general en una gama de 10 a 200 µm, preferiblemente de 15 a 150 µm, en particular de 15 a 100 µm. La densidad de la lámina porosa se encuentra en general en una gama de 0,1 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,2 a 0,5 g/cm<sup>3</sup>. La lámina porosa puede dotarse de un tratamiento de corona, llama o plasma, para mejorar el llenado con electrolitos. Dado el caso puede incluir la lámina microporosa una capa de desconexión que reduce la permeabilidad de la lámina a altas temperaturas.

Las láminas porosas pueden utilizarse ventajosamente como membrana, por ejemplo en baterías, baterías secundarias, en supercondensadores o en aplicaciones similares.

Para caracterizar las materias primas y las láminas se utilizaron los siguientes métodos:

Índice de fluidez

El índice de fluidez de los polímeros de propileno se midió según DIN 53 735 a 2,16 kg de carga y a 190 °C y 2,16 kg para polietilenos.

Puntos de fusión

En la medición DSC se aporta al polímero, con una velocidad de calentamiento definida, una determinada cantidad de calor por unidad de tiempo y se registra el flujo de calor en función de la temperatura. El punto de fusión es en el sentido de la presente invención el máximo de la curva DSC. Para determinar el punto de fusión se toma la curva DSC con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10K/min en la gama de 20 a 200°C. Para determinar el punto de fusión de los polímeros se evalúa usualmente la segunda curva de calentamiento.

Densidad

La densidad  $\rho$  se determina según DIN 53 479, procedimiento A.

Porosidad

La porosidad se calcula a partir de la densidad determinada en la lámina porosa  $\rho_F$  y de la densidad de la materia prima inicial polipropileno como sigue:

$$P [\%] = 100 \times (1 - \rho_F / \rho_{PP})$$

Al respecto se partió de una densidad del polipropileno de 0,92 g/cm<sup>3</sup>.

Permeabilidad (coeficiente de Gurley)

La permeabilidad de las láminas se midió con el probador Gurley 4110 según ASTM D 726-58. Al respecto se determina el tiempo (en segundos) que necesitan 100 cm<sup>3</sup> de aire para permear a través de una superficie de una pulgada<sup>2</sup> (6,452 cm<sup>2</sup>). La diferencia de presiones a través de la lámina corresponde entonces a la presión de una columna de agua de 12,4 cm de altura. El tiempo necesario corresponde entonces al coeficiente de Gurley.

Contenido en  $\beta$

La proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino se determina mediante DSC. La muestra adicionada con la sal de ácido dicarboxílico Me(II) (mezcla, compuesto, lámina, cuerpo conformado) se calienta en la DSC primeramente con una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 220 °C y se funde (primer calentamiento). A continuación se enfría con una velocidad de enfriamiento de 10 K/min hasta 100 °C, antes de fundirla de nuevo con una velocidad de calentamiento de 10 K/min (segundo calentamiento).

A partir de la curva DSC del primer calentamiento se determina en base a la relación entre las entalpías de fusión de la fase  $\beta$ -cristalina ( $H_\beta$ ) y la suma de las entalpías de fusión de las fases  $\beta$ -cristalina y  $\alpha$ -cristalina ( $H_\beta + H_\alpha$ ) la proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino de la muestra que existe en la muestra medida (lámina no estirada, cuerpo conformado, pieza de fundición inyectada). El valor porcentual se calcula como sigue:

$$K_{\beta, DSC} [\%] = 100 \times (H_\beta) / (H_\beta + H_\alpha)$$

A partir de la curva DSC del segundo calentamiento, se determina en base a la relación entre las entalpías de fusión de la fase  $\beta$ -cristalina ( $H_\beta$ ) y la suma de las entalpías de fusión de las fases  $\beta$ -cristalina y  $\alpha$ -cristalina ( $H_\beta + H_\alpha$ ) el grado de cristalinidad  $K_{\beta, DSC}$  (segundo calentamiento), que indica la proporción  $\beta$  en la correspondiente muestra de polipropileno que puede alcanzarse como máximo.

Aglomerados y tamaños de partículas

El tamaño de partículas de las sales de ácido dicarboxílico Me(II) y la existencia de aglomerados se determina mediante tomas en el microscopio electrónico de barrido (REM) de las muestras.

Para realizar las tomas REM en una muestra de lámina se corta a medida un trozo de 5 × 5 mm de la lámina estirada biaxialmente y se adhiere sobre el portamuestras. A continuación se aplica en una unidad de pulverización catódica una capa de unos pocos nanómetros de espesor de un metal noble (PT, Au, Pd) sobre la superficie de la lámina.

La muestra sometida a pulverización catódica se introduce a continuación a través de una compuerta en el REM y allí se escanea en alto vacío con una tensión de aceleración de varios kV. La tensión de aceleración se elige tal que se forma una imagen nítida sin que la matriz de la lámina se deforme debido a la carga térmica. Las partículas pueden reconocerse así fácilmente en la toma, ya que el tamaño de las partículas individuales puede medirse con ayuda de la escala.

La correspondiente determinación del tamaño de las partículas de las sales de ácido dicarboxílico Me(II) en el compuesto se realiza en una lámina cast como muestra de ensayo. Para ello se fabrica a partir del

compuesto una lámina cast no estirada de 120 a 150  $\mu\text{m}$ . Con esta lámina cast se procede tal como antes se ha descrito.

5 La lámina y/o el compuesto está libre de aglomerados en el sentido de la presente invención cuando en la toma REM de la muestra de lámina no se encuentran partículas de un tamaño de más de 1  $\mu\text{m}$  o cuando existe como máximo una partícula de  $> 1 \mu\text{m}$ . El tamaño medio de las partículas puede determinarse midiendo el tamaño de las partículas de una cantidad de partículas estadísticamente suficiente. Correspondientemente puede determinarse también la proporción de aglomerados de  $> 1 \mu\text{m}$  en base a las tomas REM.

10

Ejemplo 1: Fabricación de pimelato de níquel

Ejemplo 1a: (ejemplo comparativo)

15

Se dispuso una solución acuosa con 40 g de ácido pimelínico en 1000 ml de agua y se calentó hasta 83 °C hasta que el ácido pimelínico se había disuelto por completo. A esta solución se añadió un hidróxido de níquel lechoso en agua (23,2 g  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en 200 ml de agua) agitando, con lo que el pimelato de níquel (II) precipitó como precipitado blanco. El precipitado sedimentado se filtró por succión y se secó previamente en el armario de secado a 130 °C. Finalmente se eliminó la humedad residual y el agua de cristalización a 200 °C durante 24 h en un armario de secado al vacío. De esta manera se obtuvo un polvo de grano grande desecado de pimelato de níquel.

20

Ejemplo 1b

25

100 g del pimelato de níquel desecado del ejemplo 1a se diluyeron en suspensión en 500 ml de isopropanol libres de agua (contenido en agua  $< 1\%$  en peso) y los lodos se introdujeron en un molino de bolas y se molieron. Entonces resultó una dispersión lechosa estable. Las tomas REM muestran un tamaño de las partículas en la dispersión en la gama de 75 nm. No se encontró en las muestras ningún aglomerado con un tamaño de partículas superior a 0,8  $\mu\text{m}$ .

30

Ejemplo 1c:

La dispersión lechosa del ejemplo 1b se secó excluyendo la humedad a 90 °C durante 10 h en el armario de aire de salida. Se obtuvo un polvo fino blanco de pimelato de níquel.

35

Ejemplo 1d:

Se fabricó un pimelato de níquel(II) tal como se describe en el ejemplo 1c. A diferencia del ejemplo 1a se añadió a la dispersión de pimelato de níquel(II) en isopropanol 30% en peso de ácido estearínico, referido al peso del pimelato. Por lo demás, se procedió de la misma forma que en el ejemplo 1c. Se obtuvo un polvo blanco fino de pimelato de níquel.

40

Ejemplo 2a (ejemplo comparativo)

45

El polvo del ejemplo 1a se mezcló en un mezclador con granulado de homopolímero de propileno isotáctico con un punto de fusión de 162 °C y un MFI de 3 g/10 min (Exxon Escorene PP 4352 F1). Esta mezcla se fundió en un extrusor de dos tornillos sin fin (temperatura de la carcasa 240 °C y 200  $1/\text{min}^{-1}$ ) y se granuló para formar granos con forma de barritas. La concentración del pimelato de níquel fue de 0,2% en peso referido al polipropileno.

50

Las tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un pimelato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y pimelato de níquel un valor de  $\beta$  de 95,5 % en el segundo calentamiento.

55

Ejemplo 2b

La dispersión del ejemplo 1b se mezcló en un mezclador de tambor sobre granulado de homopolímero de propileno isotáctico (punto de fusión 162 °C; MFI 3g/10 min). La concentración del pimelato de níquel era de 0,2% en peso referido al polipropileno. El granulado con el pimelato de níquel mezclado en el tambor se fundió al igual que en el ejemplo 2a en un extrusor de dos tornillos sin fin (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 rpm) y se granuló para formar granos con forma de barritas.

60

Las tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un pimelato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y pimelato de níquel un valor de  $\beta$  de 98,5 % en el segundo calentamiento.

65

Ejemplo 2c

## ES 2 532 012 T3

Se repitió el ejemplo 2a. En lugar del polvo de pimelato de níquel del ejemplo 1a se utilizó el polvo fabricado según el ejemplo 1c. Por lo demás, se procedió de la misma manera que en el ejemplo 2a.

5 También estas tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un pimelato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y pimelato de níquel un valor de  $\beta$  de 98,5 % en el segundo calentamiento.

10 Ejemplo 2d

Se repitió el ejemplo 2a. En lugar del polvo de pimelato de níquel del ejemplo 1a se utilizó el polvo fabricado según el ejemplo 1d. Adicionalmente se redujo la concentración del pimelato de níquel recubierto con ácido estearínico al 0,04% en peso. Por lo demás, se procedió de la misma manera que en el ejemplo 2a.

15 También estas tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un pimelato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y pimelato de níquel un valor de  $\beta$  de 98,5 % en el segundo calentamiento.

20 Ejemplo 3: Fabricación de adipato de níquel

Ejemplo 3a: (ejemplo comparativo)

25 Se dispuso una solución acuosa con 36,5 g de ácido adipínico en 1000 ml de agua y se calentó hasta 83 °C hasta que el ácido adipínico se había disuelto por completo. A esta solución se añadió un hidróxido de níquel lechoso en agua (23,2 g Ni(OH)<sub>2</sub> en 200 ml de agua) agitando, con lo que el adipato de níquel (II) precipitó como precipitado blanco. El precipitado sedimentado se filtró por succión y se secó previamente en el armario de secado a 130 °C. Finalmente se eliminó la humedad residual y el agua de cristalización a 200 °C durante 24 h en un armario de secado al vacío. De esta manera se obtuvo un polvo de grano grande desecado a partir de adipato de níquel.

Ejemplo 3b

35 100 g del adipato de níquel desecado del ejemplo 1a se diluyeron en suspensión en 500 ml de isopropanol libres de agua (contenido en agua < 1% en peso) y los lodos se introdujeron en un molino de bolas y se molieron. Entonces resultó una dispersión lechosa estable. Las tomas REM muestran un tamaño de las partículas en la dispersión en la gama de 60 nm. No se encontró en las muestras ningún aglomerado con un tamaño de partículas superior a 0,8  $\mu$ m.

40 Ejemplo 3c

La dispersión lechosa del ejemplo 1b se secó eliminando la humedad a 90 °C en el secador de aire de salida durante 10h. Se obtuvo un polvo blanco fino de adipato de níquel.

45 Ejemplo 3d:

50 Se fabricó un adipato de níquel(II) tal como se describió en los ejemplos 1a a 1c. A diferencia de 1b, se añadió a la dispersión de adipato de níquel(II) en isopropanol un 30% en peso de ácido estearínico referido al peso del adipato. Por lo demás se procedió de la misma manera descrita en las etapas 1a a 1c. Se obtuvo un polvo blanco fino de adipato de níquel.

Ejemplo 4a (ejemplo comparativo)

55 El polvo el ejemplo 3a se mezcló en un mezclador con granulado de homopolímero de propileno isotáctico con un punto de fusión de 162°C y un MFI de 3 g/10 min (Exxon Escorene PP 4352 F1). Esta mezcla se fundió en un extrusor de dos tornillos sin fin (temperatura de la carcasa 240 °C y 200 1/min<sup>-1</sup>) y se granuló para formar granos con forma de barritas. La concentración del adipato de níquel fue de 0,2% en peso referido al polipropileno.

60 Las tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un adipato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y adipato de níquel un valor de  $\beta$  de 90,0 % en el segundo calentamiento.

65 Ejemplo 4b

La dispersión del ejemplo 3b se mezcló en un mezclador de tambor sobre granulado de homopolímero de propileno isotáctico (punto de fusión 162°C; MFI 3g/10 min). La concentración del adipato de níquel era de

## ES 2 532 012 T3

0,2% en peso referido al polipropileno. El granulado con el adipato de níquel mezclado en el tambor se fundió al igual que en el ejemplo 3a en un extrusor de dos tornillos sin fin (temperatura de la carcasa 240°C y 200 1/min<sup>-1</sup>) y se granuló para formar granos con forma de barritas.

5 Las tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un adipato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y adipato de níquel un valor de  $\beta$  de 92,5 % en el segundo calentamiento.

Ejemplo 4c

10

Se repitió el ejemplo 4a. En lugar del polvo de adipato de níquel del ejemplo 3a se utilizó el polvo fabricado según el ejemplo 3c. Por lo demás, se procedió de la misma manera que en el ejemplo 4a.

15

También estas tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un adipato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y adipato de níquel un valor de  $\beta$  de 92,5 % en el segundo calentamiento.

Ejemplo 4d

20

Se repitió el ejemplo 4a. En lugar del polvo de pimelato de níquel del ejemplo 1a se utilizó el polvo fabricado según el ejemplo 3d. Adicionalmente se redujo la concentración del adipato de níquel recubierto con ácido estearínico al 0,04% en peso. Por lo demás, se procedió de la misma manera que en el ejemplo 4a.

25

También estas tomas REM de los granos del granulado (lámina cast de la pieza de ensayo) muestran un adipato de níquel libre de aglomerado y finamente distribuido en la matriz de PP. Mediante análisis DSC muestra el compuesto de polipropileno y adipato de níquel un valor de  $\beta$  de 92,5 % en el segundo calentamiento.

30

La correspondiente proporción de  $\beta$  en los compuestos correspondientes a los ejemplos 1a a 1d, así como 3a a 3d, se determinó, tal como se ha descrito, mediante DSC a partir de la segunda curva de calentamiento.

35

| Ejemplo nº | Nucleador   | Conc. (peso:%) | Máx. proporción $\beta$ (segunda curva de calentamiento) [%] |
|------------|---|----------------|--|
| 1a/2a      | pimelato de níquel(II) (polvo grueso)                                   | 0,2            | 95,5   |
| 1b/2b      | pimelato de níquel(II) (dispersión)                                     | 0,2            | 98,5   |
| 1c/2c      | pimelato de níquel(II) (polvo fino)                                     | 0,2            | 98,5   |
| 1d/2d      | pimelato de níquel(II) (polvo fino de dispersión con ácido estearínico) | 0,04           | 98,5   |
| 3a/4a      | adipato de níquel(II) (polvo grueso)                                    | 0,2            | 90,0   |
| 3b/4b      | adipato de níquel(II) (dispersión)                                      | 0,2            | 92,5   |
| 3c/4c      | adipato de níquel(II) (polvo fino)                                      | 0,2            | 92,5   |
| 3d/4d      | adipato de níquel(II) (polvo fino de dispersión con ácido estearínico)  | 0,04           | 92,5   |

Ejemplo de lámina 5c

40

En un mezclador se mezcló un compuesto al 20% en peso de polipropileno y pimelato de níquel fabricado según el ejemplo 2a con un 60% en peso de homopolímero de propileno y un 20% en peso de copolímero de bloque de propileno, referido en cada caso a la mezcla. Esta mezcla se fundió en un extrusor y se siguió homogeneizando. Tras el procedimiento de extrusión se extrusionó la masa fundida a partir de una boquilla de ranura ancha a una temperatura de extrusión de 245 °C para formar una lámina monocapa. Esta lámina tenía la siguiente composición:

45

Aprox. 80% en peso homopolimerizado de propileno (PP) con una proporción soluble en n-heptano del 4,5% en peso (referido al 100% de PP) y un punto de fusión de 165 °C y un índice de fluidez de 3,2 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y

50

aprox. 20% en peso copolímero de bloque de etileno-propileno con una proporción de etileno de aprox. 5% en peso referido al copolímero de bloque y un índice de fluidez (230 °C y 2,16 kg) de 6 g/10 min

0,04 % en peso de pimelato de níquel como elemento de nucleación  $\beta$

## ES 2 532 012 T3

La lámina contenía adicionalmente estabilizador y agente neutralizador en cantidades usuales.

5 La mezcla de polímeros se extrajo a través de un primer cilindro de entrega y de otro trío de cilindros, se enfrió y se solidificó, a continuación se estiró longitudinalmente, se estiró transversalmente y se fijó, habiéndose elegido en detalle las siguientes condiciones:

|   |  |
|---|--|
| Extrusión:                                    | temperatura de extrusión 245 °C  |
| cilindro de entrega:                          | temperatura 125 °C   |
| velocidad de entrega:                         | 1,5 m/min (tiempo de permanencia sobre el cilindro de entrega: 55 seg) |
| 10 contenido de la lámina previa en $\beta$ : | 67%  |
| estiraje longitudinal:                        | cilindro de estiraje T = 90 °C   |
| estiraje longitudinal en el                   | factor 4   |
| estiraje transversal:                         | panel de calentamiento T = 145 °C                                      |
| 15 paneles de estiraje                        | T = 145 °C   |
| estiraje transversal en el                    | factor 4   |

20 La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de unos 30  $\mu\text{m}$  y presentaba una densidad de 0,30 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. La porosidad era del 66% y el coeficiente de Gurley 200 s. Durante la fabricación de la lámina no se presentó a lo largo de varias horas ninguna grieta.

Ejemplo de lámina 6d

25 Se fabricó una lámina como en el ejemplo de lámina 5c. A diferencia del ejemplo de lámina 5c se utilizó ahora el compuesto de polipropileno y adipato de níquel, fabricado según el ejemplo 4d. La composición y los parámetros del proceso no se modificaron respecto a los del ejemplo 5c.

30 La lámina porosa así fabricada tenía un espesor de unos 30  $\mu\text{m}$  y presentaba una densidad de 0,32 g/cm<sup>3</sup> y mostraba un aspecto blanco-opaco uniforme. La porosidad era del 63% y el coeficiente de Gurley 240 s. En la fabricación de la lámina no se presentó a lo largo de varias horas ninguna grieta.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para fabricar polipropileno con una proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino, en el que se mezclan al menos una sal de ácido dicarboxílico Me(II) de la fórmula  $(\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-))$ , en el que  $\text{Me}^{2+}$  es un metal divalente de un grupo de transición y x es de 2 a 10 y al menos un polipropileno y se funden a una temperatura de al menos  $150^\circ\text{C}$  y a continuación se enfrían,  
**caracterizado porque** la masa fundida de polipropileno enfriada presenta una proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino de más de 50 hasta  $< 100\%$  en peso de polipropileno  $\beta$ -cristalino, determinándose esta proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino mediante medición DSC tal como se determina en la descripción bajo el título correspondiente y presentando la sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm, determinándose este tamaño de las partículas en una lámina estirada biaxialmente o en una lámina cast como pieza de ensayo en una toma de la muestra en un microscopio electrónico de barrido.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1,  
**caracterizado porque** al enfriar la masa fundida de polipropileno se genera una proporción  $\beta$  de 70 a  $< 100\%$ .
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,  
**caracterizado porque** el polipropileno es una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de propileno y/o terpolímero de propileno.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3,  
**caracterizado porque** la sal de ácido dicarboxílico Me(II) presenta un tamaño medio de partículas de 1 a 30 nm.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4,  
**caracterizado porque** la sal de ácido dicarboxílico Me(II) es un adipato o pimelato o suberato.
- 35 6. Procedimiento para fabricar una lámina plana estirada, en el que se mezclan una sal de ácido dicarboxílico Me(II) de la fórmula  $(\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-))$ , en la que  $\text{Me}^{2+}$  es un metal divalente de un grupo transitorio y x tiene un valor de 2 a 10, y al menos un polipropileno y se funden en un extrusor a una temperatura de al menos  $150^\circ\text{C}$  y la masa fundida se extrusiona a través de una boquilla plana y la masa fundida se enfría para formar una lámina previa con una proporción de al menos un 50% de polipropileno  $\beta$ -cristalino determinándose esta proporción de polipropileno  $\beta$ -cristalino mediante medición DSC, tal como se determina en la descripción bajo el correspondiente título y a continuación se calienta la lámina previa y se estira en la dirección longitudinal y en la dirección transversal y durante el estiraje se transforma el polipropileno  $\beta$ -cristalino de la lámina previa en la modificación alfa del polipropileno,  
**caracterizado porque** la sal de ácido dicarboxílico Me(II) presenta un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm, determinándose este tamaño de partículas en la lámina estirada biaxialmente como muestra de ensayo en una toma de la lámina en un microscopio electrónico de barrido.
- 40
- 45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6,  
**caracterizado porque** la lámina orientada biaxialmente es porosa y/o en el que el tamaño medio de los poros (bubble point, punto de burbuja) se encuentra en la gama de 10 a 350 nm.
- 50 8. Mezcla o compuesto de poliolefina y sal de ácido dicarboxílico Me(II) de la fórmula  $(\text{Me}^{2+}(-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_x \text{COO}^-))$ , siendo  $\text{Me}^{2+}$  un metal divalente de un grupo de transición y teniendo x un valor de 2 a 10,  
**caracterizado porque** la sal de ácido dicarboxílico Me(II) presenta un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm, determinándose este tamaño de las partículas en una lámina estirada biaxialmente o en una lámina cast como pieza de ensayo en una toma de la muestra en un microscopio electrónico de barrido.
- 55 9. Mezcla o compuesto según la reivindicación 8,  
**caracterizado porque** el metal divalente es níquel.
- 60 10. Mezcla o compuesto según la reivindicación 8 a 9,  
**caracterizado porque** la poliolefina es un homopolímero de propileno isotáctico, un copolímero de propileno, un terpolímero de propileno o un polietileno o una mezcla de una o varias de estas poliolefinas.
- 65 11. Mezcla o compuesto según una de las reivindicaciones 8 a 10,  
**caracterizado porque** la mezcla o el compuesto presenta una proporción máxima  $\beta > 90\%$ , determinándose esta proporción  $\beta$  máxima mediante medición DSC en una segunda curva de calentamiento.
12. Mezcla o compuesto según una de las reivindicaciones 8 a 11,

**caracterizado porque** la sal de ácido dicarboxílico Me(II) es un pimelato-Me(II), adipato-Me(II) o suberato-Me(II).

- 5 13. Mezcla o compuesto según la reivindicación 12,  
**caracterizado porque** el Me(II) es níquel.
- 10 14. Utilización de sales de ácido dicarboxílico Me(II) de la fórmula  $(Me^{2+}(-OOC-(CH_2)_x COO^-))$  siendo  $Me^{2+}$  un metal divalente de un grupo de transición y teniendo x un valor de 2 a 10, como elemento de nucleación  $\beta$  en polipropileno,  
**caracterizado porque** la sal de ácido dicarboxílico Me(II) presenta un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm, determinándose este tamaño de las partículas en una lámina estirada biaxialmente o en una lámina cast como pieza de ensayo en una toma de la pieza en un microscopio electrónico de barrido.
- 15 15. Procedimiento para fabricar sales de ácido dicarboxílico Me(II) a escala nano de la fórmula  $(Me^{2+}(-OOC-(CH_2)_x COO^-))$ , siendo  $Me^{2+}$  un metal divalente de un grupo de transición y teniendo x un valor de 2 a 10 y en el que se fabrica una solución acuosa de un ácido dicarboxílico y a esta solución acuosa se le añade una solución salina Me(II) o una sal Me(II) y la sal dicarboxílica (Me(II) precipitada se separa y se seca y el ácido dicarboxílico Me(II) desecado se diluye en suspensión en un medio líquido no acuoso y los lodos se procesan para triturar la sal de ácido dicarboxílico Me(II) diluida en suspensión, presentando la sal de ácido dicarboxílico Me(II) un tamaño medio de partículas de 1 a 500 nm, determinándose este tamaño de las partículas en una lámina estirada biaxialmente o en una lámina cast como pieza de ensayo en una toma de las muestras en un microscopio electrónico de barrido.
- 20
- 25 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 ó 15,  
**caracterizado porque** el metal divalente es níquel.