

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 714**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 236/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2011** **E 11001635 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017** **EP 2492293**

54 Título: **Composición de polipropileno adecuada para el recubrimiento por extrusión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KLIMKE, KATJA;
TRAN, ANH TUAN;
FILIPE, SUSANA;
PHAM, TUNG y
JARZOMBK, MANFRED

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 645 714 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

Composición de polipropileno adecuada para el recubrimiento por extrusión

- 5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno adecuada para el recubrimiento por extrusión o para la formación de espuma por extrusión, a un procedimiento para la disposición de dichas composiciones de polipropileno y a artículos recubiertos por extrusión o espumados por extrusión y a un procedimiento para producir los mismos.
- 10 En general, el recubrimiento por extrusión de sustratos, tales como papel, cartón, tejidos y láminas de metal, con una capa delgada de plástico se realiza a gran escala. La composición de recubrimiento se extruye en una primera etapa mediante la cual el flujo de material polímero fundido pasa a través de una boquilla plana para obtener una película que tiene un grosor de varias micras. En la segunda etapa, es decir, la etapa de recubrimiento, la película se coloca sobre un soporte y se hace pasar sobre un cilindro de enfriamiento. Después del enfriamiento, el polímero se
- 15 adhiere a su soporte.
- El polietileno de baja densidad (LDPE) se utiliza a menudo en el recubrimiento por extrusión debido a su facilidad en el procesamiento, aunque la rigidez, las propiedades de barrera y la resistencia a la temperatura del LDPE no son satisfactorias. El polipropileno es atractivo debido a las ventajas en cuanto a la tolerancia al calor y la transparencia.
- 20 Sin embargo, el polipropileno presenta una mala capacidad de procesamiento, tal como un estrechamiento elevado y una baja velocidad máxima de recubrimiento. Las propiedades de procesamiento limitadas del polipropileno se pueden minimizar parcialmente mediante un polipropileno con una alta resistencia en estado fundido caracterizado por ramificaciones de la cadena principal del polímero lineal. Esto puede lograrse a través de un tratamiento después del reactor, a través de la copolimerización con dienos o a través de la polimerización con catalizadores
- 25 específicos.
- El recubrimiento por extrusión a velocidad elevada requiere índices de fluidez relativos MFR_2 elevados de 10 g/10 min o mayor. Dichos índices de fluidez normalmente sólo se pueden obtener mediante reducción de la viscosidad, es decir, un tratamiento con peróxido en ausencia de dienos. Sin embargo, la reacción principal, es decir, la reacción de ramificación, causada por el tratamiento con peróxido que conduce a un grado más elevado de ramificación desafortunadamente siempre va acompañada de escisión en beta como una reacción secundaria, es decir, una degradación significativa del polipropileno. Dicha degradación es responsable de la formación de geles, lo cual limita la utilización de composiciones de polipropileno en aplicaciones de alta demanda, tales como en el área médica.
- 30 El documento WO 2009/133016 da a conocer composiciones de adhesión de dos componentes adecuadas para el recubrimiento por extrusión que comprende una mezcla de polipropileno de alta resistencia en estado fundido y un componente seleccionado del grupo de (i) polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP) (ii) cera de polipropileno modificado con anhídrido maleico (iii) un homopolímero de polipropileno con índice de fluidez elevado o (iv) adhesivo de fusión en caliente a base de etileno y acetato de vinilo. Esta composición permite el recubrimiento
- 35 por extrusión solamente a velocidades lineales limitadas.
- El documento KR 681871B1 se refiere a mezclas de copolímeros de polipropileno y polietileno de baja densidad para el recubrimiento por extrusión. Sin embargo, las características deseadas del índice de fluidez se obtienen mediante la adición de polietileno de baja densidad que conduce a una estabilidad térmica limitada.
- 40 El documento EP 1847555 da a conocer un polipropileno que tiene un índice de ramificación g' bajo que muestra un endurecimiento por deformación pronunciado a altas velocidades de deformación, es decir, cuanto más rápido se estira el material, mayor es el índice de endurecimiento por deformación (SHI) y, por lo tanto, más estable es el material. El material proviene de ramificación de cadena larga en un reactor.
- 45 El polipropileno que tiene un comportamiento de endurecimiento por deformación se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 903 070 que describe un polipropileno que tiene una alta resistencia en estado fundido debido a un gran número de cadenas laterales (polipropileno ramificado) que conduce también a una rigidez relativamente elevada. La utilización del polipropileno específico sólo se describe para la matriz en lo que se refiere a los
- 50 polipropilenos heterofásicos.
- El documento EP 1 847 555 se refiere a homopolímeros y copolímeros de polipropileno multiramificados. El material muestra propiedades de fluidez extensional que conducen a una alta estabilidad en procedimientos de extrusión. La utilización del polipropileno específico sólo se describe para la matriz en un polipropileno heterofásico.
- 55 El documento WO 2010/049370 A1 da a conocer un polipropileno HMS Daploy[®] WB180HMS que tiene un MFR_2 de 6,0 g/10 min y un SHF (3/2,5) de 2,8, tal como se muestra en la tabla 4 de la presente solicitud, en la que esta resina se ha utilizado como referencia.
- 60 El documento EP 2 386 584 A1, un documento según el artículo 54(3) CPE, da a conocer una composición de polipropileno adecuada para el recubrimiento por extrusión que comprende una resina a base de polipropileno, en la
- 65

que la resina a base de polipropileno tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 8 g/10 min a 24 g/10 min y un factor viscoelástico no lineal LAOS elevado, LAOS-NLF > 2,8, definido como

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

5

en el que G'_1 - es el coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 - es el coeficiente de Fourier de tercer orden

10 Todavía existe la necesidad de composiciones poliméricas de propileno mejoradas que sean adecuadas para el recubrimiento por extrusión o para la formación de espuma por extrusión para una amplia variedad de sustratos que tienen una resistencia en estado fundido y una capacidad de estiramiento elevadas, excelente capacidad de procesamiento, bajo contenido en gel y con capacidad para soportar altas temperaturas. Dichas composiciones poliméricas de propileno se producen de forma deseable mediante un procedimiento relativamente sencillo y barato. Existe particularmente la necesidad de composiciones poliméricas de propileno adecuadas para el recubrimiento por extrusión o para la formación de espuma por extrusión sin la necesidad de la adición de adyuvantes de procesamiento, tales como LDPE, o la utilización de materiales heterofásicos.

20 La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo anterior se puede conseguir mediante un polipropileno que tiene ramificaciones de cadena larga de naturaleza homogénea y grado elevado, por lo que la resina a base de polipropileno tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 7 g/10 min a 35 g/10 min y un índice de gel óptico de 1.000 o menos, medido con un aparato de recuento de gel OCS sobre películas fundidas delgadas con un grosor de película de 70 µm que se produjeron con una temperatura del rodillo de enfriamiento de 40°C, en la que la resina a base de polipropileno tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,3 a 7,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.

25 La expresión "composición de polipropileno" utilizado en el presente documento indica composiciones que consisten en el 96% en peso de resina a base de polipropileno y estabilizantes en una cantidad de hasta el 4% en peso con respecto a la composición total de polipropileno.

30 La expresión "resina a base de polipropileno", tal como se utiliza en el presente documento, indica, además, homopolímeros de polipropileno y copolímeros de polipropileno aleatorios. Una "resina a base de polipropileno" es una resina monofásica.

Una resina monofásica indica una resina que tiene sólo una Tg cuando se somete a DSC.

35

Catalizador indica el compuesto organometálico que contiene el centro de reacción de la polimerización.

Sistema catalizador indica la mezcla del catalizador, el cocatalizador opcional y el soporte opcional.

40 Reducir la viscosidad indica someter una resina de polímero a tratamientos con peróxido en ausencia de una molécula bifuncionalmente insaturada, tal como un dieno.

"Un polipropileno derivado de un catalizador de sitio único" indica un polipropileno que ha sido producido en presencia de un catalizador de sitio único.

45

La resina a base de polipropileno, según la presente invención, es un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno aleatorio. Es preferente que la resina a base de polipropileno sea un homopolímero.

50 Cuando la resina a base de polipropileno es un copolímero de polipropileno aleatorio, el contenido de comonómero, de manera preferente, es inferior al 15% en moles, de manera más preferente, inferior al 10% en moles y, de la manera más preferente, inferior al 4% en moles. El comonómero o comonómeros se seleccionan, de manera preferente, del grupo de etileno y alfa olefinas, de manera más preferente, etileno y alfa olefinas C₄ a C₁₂, de la manera más preferente, etileno o buteno.

55 La composición de polipropileno, según la presente invención, comprende una resina a base de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 7,0 a 35 g/10 min. Es preferente, además, que el índice de gel óptico sea de 900 o menos, de manera más preferente, de 800 o menos, de manera incluso más preferente, de 700 o menos, o incluso de 500 o menos.

60 La composición de polipropileno, según la presente invención, consiste, de manera preferente, en la resina a base de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 7,0 g/10 min a 35 g/10 min, de manera preferente, de 7,0 g/10 min a 30 g/10 min, de manera incluso más preferente, de 7,0 g/10 min a 28 g/10 min y, de manera preferente, que tiene un índice de gel óptico de 900 o menos, de manera más preferente, de 800 o menos, de

manera incluso más preferente, de 700 o menos, o incluso de 500 o menos.

Se puede añadir modificadores a la composición de polipropileno según sea necesario. De manera preferente, los modificadores se seleccionan entre poli-1-buteno, poli-4-metilpenteno-1, así como cargas minerales, tales como talco o carbonato de calcio. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizantes, lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos y agentes espumantes. Estos modificadores y/o aditivos se pueden incluir durante el procedimiento de polimerización o después de la polimerización mediante el mezclado en estado fundido. Sin embargo, es preferente que los modificadores no reduzcan la temperatura de fusión de la composición. Es particularmente preferente que la composición de polipropileno, según la presente invención, no contenga LDPE, reconocible por la ausencia de cualquier punto de fusión inferior a 135°C en DSC.

La composición de polipropileno, según la presente invención, se caracteriza por una estructura de polímero que es la principal responsable de los beneficios de la presente invención, en particular por la naturaleza de ramificación de cadena larga que puede expresarse mediante el factor de endurecimiento por deformación que se define como

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

en el que

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y

$\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de la deformación. La determinación del rango viscoelástico lineal en extensión $\eta_{LVE}^+(t)$ se basa en IRIS Rheo Hub

2008 que requiere el cálculo del espectro del tiempo de relajación discreto a partir de los datos de los módulos de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los detalles sobre el procedimiento pueden encontrarse en la parte experimental. El factor de endurecimiento por deformación refleja principalmente el grado de "dispersión" (heterogeneidad) de las ramificaciones con respecto a la cadena principal de polímero. En segundo lugar, el factor de endurecimiento por deformación también proporciona información sobre el grado de ramificación.

Aún otro procedimiento de caracterización de la estructura de polipropileno ramificado es la medición de Rheotens. El polipropileno ramificado muestra una resistencia en estado fundido más elevada con el aumento de la cizalladura aplicada en el polímero, tal como durante la extrusión en estado fundido. Esta propiedad es conocida como endurecimiento por deformación. En el ensayo de Rheotens, el comportamiento de endurecimiento por deformación de polímeros se analiza mediante el aparato de Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr. 2, 74711 Buchen, Alemania), en el que un hilo de masa fundida se alarga mediante estiramiento con una aceleración definida. Se registra la fuerza de arrastre F en dependencia de la velocidad de estiramiento v . El procedimiento del ensayo se realiza a una temperatura de 23°C. Se proporcionan más detalles en la parte experimental. Los resultados del ensayo se exponen más detalladamente en las figuras, en las que:

la figura 1 muestra las curvas de la resistencia de fusión [cN] a una fuerza de 30 bar frente a la velocidad de estiramiento [mm/s] a 30 bar del ejemplo 2, el ejemplo comparativo EC1 y el patrón comercial WF240HMS;

la figura 2 muestra las curvas de la resistencia de fusión [cN] a una fuerza de 30 bar frente a la velocidad de estiramiento [mm/s] a 30 bar de los ejemplos 3 y 6 y el patrón comercial WF100HMS;

la figura 3 muestra el factor de endurecimiento por deformación expresado como viscosidad extensional uniaxial [Pa·s] frente a la deformación de Hencky del ejemplo 5 y el patrón comercial WF420HMS a una velocidad de deformación de 1 s^{-1} y 3 s^{-1} ; y

la figura 4 muestra el factor de endurecimiento por deformación expresado como viscosidad extensional uniaxial [Pa·s] frente a la deformación de Hencky de los ejemplos 3 y 6 y el patrón comercial WF100HMS a una velocidad de deformación de 1 s^{-1} y 3 s^{-1} ;

La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, de manera preferente, una resina a base de polipropileno que tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,3 a 7,0, de manera preferente, hasta 6,5, de manera más preferente, hasta 6,5, y de la manera más preferente, de 3,3 a 5,0, cuando se mide a una velocidad de deformación de $3,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación de Hencky de 2,5.

Además, la composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, de manera preferente, una resina a base de polipropileno que tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1,7 a 6,0, de manera más preferente, de 1,75 a 5,5, y de la manera más preferente, de 1,80 a 5,0, cuando se mide a una velocidad de deformación de $1,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación de Hencky de 2,0.

Debe entenderse que los factores de endurecimiento por deformación (SHF) preferentes, tal como se han mencionado anteriormente, pueden estar presentes de forma individual, pero también pueden estar presentes en combinación.

5 La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, además, de manera preferente, una resina a base de polipropileno que tiene una resistencia en estado fundido F30 de 4 cN a 18 cN, de manera más preferente, de 4 cN a 12 cN y, de la manera más preferente, de 4 cN a 10 cN a 200°C cuando se somete al ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens, tal como se describe en la parte experimental.

10 La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una temperatura de fusión Tf en el intervalo de 135°C a 165°C, de manera más preferente, de 140 a 162°C y, de la manera más preferente, de 150 a 161°C. Las altas temperaturas de fusión permiten la disposición de materiales capaces de soportar la esterilización por vapor. Se pueden conseguir temperaturas de fusión más elevadas con homopolímeros de polipropileno y una mayor cristalinidad.

15 La composición de polipropileno, según la presente invención, de manera preferente, incluye una resina a base de polipropileno que se caracteriza por una alta resistencia en estado fundido F30 en el ensayo de Rheotens, tal como se ha descrito anteriormente, y al mismo tiempo, un índice de fluidez MFR₂ relativamente bajo en el intervalo de 5,0 a 35 g/10 min. De manera preferente, la composición de polipropileno, según la presente invención, tiene un MFR₂ en el intervalo de 6,0 a 28 g/10 min.

20 La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene un índice de gel óptico de 1.000 o menos, medido con un aparato de recuento de gel OCS en películas fundidas delgadas con un grosor de película de 70 µm que se produjeron con una temperatura de rodillo de enfriamiento de 40°C.

25 Se ha descubierto sorprendentemente que se puede utilizar un procedimiento relativamente simple y barato para preparar las composiciones de polipropileno de la presente invención, mediante el procesamiento de una composición polimérica de propileno intermedio. El polímero de propileno intermedio puede tener un MFR₂ de 6 g/10 o inferior, de manera preferente, 1 g/10 min o inferior, de manera más preferente, 0,5 g/10 min o inferior y, de manera aún más preferente, 0,25 g/10 min o inferior.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de la composición de polipropileno, según la presente invención.

35 El procedimiento, según la presente invención, implica producir una resina de base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 6,0 g/10 min o inferior en presencia de un catalizador de sitio único. La resina de base intermedia de polipropileno tiene, de manera preferente, un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 0,25 a 5,0 g/10 min, de manera aún más preferente, de 0,5 a 2 g/10 min.

40 A continuación, la resina de base intermedia de polipropileno obtenida se mezcla con una composición de mezcla madre de peróxido y una composición de mezcla madre de dieno oligomérico para formar un material premezclado; y el material premezclado se mezcla en estados fundido en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180°C a 300°C.

45 En el sentido de la presente invención, "mezcla madre" significa una mezcla previa concentrada de un polímero de propileno con el agente formador de radicales libres (peróxido) y el dieno oligomérico, respectivamente. La composición de mezcla madre de peróxido se proporciona en una concentración del 0,5% en peso al 4,0% en peso, de manera preferente, del 0,8% en peso al 3,0% en peso, de manera incluso más preferente, del 0,9% en peso al 2,7% en peso, basándose en el peso total de la composición polimérica de propileno y la composición de mezcla madre de dieno se proporciona en una concentración del 0,5% en peso al 20% en peso, de manera preferente, del 0,8% en peso al 15% en peso, de manera incluso más preferente, del 0,9% en peso al 12% en peso, basándose en el peso total de la composición polimérica de propileno.

50 El compuesto de peróxido puede estar contenido, de manera preferente, en la composición de mezcla madre de peróxido en un intervalo del 5% en peso al 50% en peso, basándose en la composición total de la mezcla madre. El dieno oligomérico puede estar contenido, de manera preferente, en la composición de mezcla madre de dieno en un intervalo del 20% en peso al 65% en peso, basándose en la composición total de la mezcla madre.

55 Según la presente invención, se descubrió que utilizando las composiciones de mezcla madre anteriores, en lugar de añadir un componente de peróxido y un componente de dieno en forma pura al polvo de resina de polipropileno en una o más etapas de mezcla previa antes de la etapa de mezcla en estado fundido, tal como se hace convencionalmente, se puede utilizar un equipo de procedimiento mucho más sencillo. Con las composiciones de mezcla madre de la presente invención, cualquier extrusor que mezcle bien es útil y no hay necesidad de un equipo específico de sorción y/o dosificación, tal como se requiere cuando se añaden el componente de peróxido y de dieno en forma pura.

60
65

Es esencial que todo el procedimiento no implique la reducción de la viscosidad, es decir, someter cualquier producto intermedio a tratamiento con peróxido en ausencia de un dieno, tal como butadieno.

- 5 Los dienos adecuados son dienos conjugados o no conjugados, dienos lineales o ramificados que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Entre los dienos preferentes se incluyen isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4 octadieno y butadieno. El dieno más preferente es el butadieno.

10 La resina de base intermedia de polipropileno se mezcla previamente con la mezcla madre de dieno y la mezcla madre de peróxido en un dispositivo de mezcla en polvo, tal como un mezclador horizontal con agitador de paletas. La mezcla previa se lleva a cabo, de manera preferente, a una temperatura del polvo de polímero de 25°C a 80°C, de manera más preferente, en el intervalo de 30°C a 75°C. El tiempo de residencia del polímero en la etapa de mezcla previa es, de manera preferente, de 5 minutos a 30 minutos, de manera más preferente, de 8 minutos a 20 minutos.

15 Según una realización preferente del procedimiento de la presente invención, la composición de mezcla madre de peróxido y la composición de mezcla madre de dieno se preparan, respectivamente, mediante la absorción del ingrediente activo (peróxido o dieno) sobre polipropileno granulado altamente poroso, que tiene, de manera preferente, un contenido de vacío en el intervalo del 50% al 90% y una densidad aparente en el intervalo de 40 kg/m³ a 350 kg/m³, tal como se determina según la norma ISO 60, respectivamente DIN 53466.

20 Los polímeros de propileno en los que se incorporan el peróxido o el compuesto de dieno oligomérico para formar la composición de mezcla madre respectiva es, de manera preferente, un polímero de propileno espumado, de manera más preferente, un homopolímero de propileno espumado. Según realizaciones preferentes, una composición de mezcla madre de dieno oligomérico puede comprender del 40% en peso al 60% en peso de un homopolímero espumado y del 60% en peso al 40% en peso de polibutadieno, tal como ACCUREL[®] PA104 (proveedor: Membrana GmbH, Alemania). Una composición de mezcla madre de peróxido preferente puede ser TRIGONOX[®] BPIC 37.5PP-PD (proveedor: AKZO NOBEL Polymer Chemicals BV, Holanda), que consiste en el 37,5% en peso de peróxido (carbonato de terc-butilperoxi isopropilo), el 12,5% en peso de isododecano y el 50% en peso de polipropileno poroso.

25 El material premezclado se mezcla, a continuación, en estado fundido a una temperatura del tambor de 180°C a 300°C, de manera preferente, en un dispositivo de mezcla en fusión continua, tal como un extrusor de un solo husillo, un extrusor de doble husillo cogiratorio o una coamasadora.

30 La temperatura del tambor, de manera preferente, está en el intervalo de 200°C a 280°C. De manera más preferente, se mantiene un perfil específico de temperaturas a lo largo del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido, que tiene una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la matriz, definiéndose todas las temperaturas como temperaturas del tambor y cumpliendo la siguiente relación: $T1 < T3 < T2$. La temperatura T1 del tambor está, de manera preferente, en el intervalo de 180°C a 210°C. La temperatura T2 del tambor (en la zona de amasado), de manera preferente, está en el intervalo de 280°C a 300°C. La temperatura T3 del tambor (en la zona de la matriz), de manera preferente, está en el intervalo de 260°C a 290°C.

35 La velocidad del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido se ajusta, de manera preferente, a un intervalo de 150 rotaciones por minuto (rpm) a 800 rotaciones por minuto (rpm).

40 Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante se puede granular en un granulador bajo el agua o después de la solidificación de uno o más hilos en un baño de agua en un granulador de hilos.

45 La presente invención se refiere, además, a una composición de polipropileno que comprende una resina a base de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 5 g/10 min a 35 g/10 min obtenible mediante:

50 producción de una resina de base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 6,0 g/10 min o inferior, determinado según la norma ISO 1133 en presencia de un catalizador de sitio único;

55 mezcla de la resina de base intermedia de polipropileno con una mezcla madre de peróxido y una mezcla madre de dieno a una temperatura de 20°C a 90°C, como mínimo, durante 2 minutos para formar un material premezclado;

60 mezcla en estado fundido del material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180°C a 300°C.

65 El dispositivo de mezcla en estado fundido incluye, de manera preferente, una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de la matriz, en el que se mantiene una temperatura inicial T1 del tambor en la zona de alimentación, se mantiene una temperatura T2 del tambor en la zona de amasado y se mantiene una temperatura T3

del tambor de la matriz en la zona de la matriz. De manera preferente, las temperaturas del tambor T1, T2, y T3 satisfacen la siguiente relación: $T1 < T3 < T2$.

La composición de polipropileno, según la presente invención, se obtiene, de manera preferente, mediante la mezcla previa del polímero de propileno en presencia del 0,5% en peso al 4,0% en peso, de manera preferente, en presencia del 0,8% en peso al 3,0% en peso, de manera más preferente, en presencia del 0,9% en peso al 2,7% en peso, de una composición de mezcla madre de peróxido y en presencia del 0,5% en peso al 20% en peso, de manera preferente, del 0,8% en peso al 15% en peso, de manera más preferente, del 0,9% en peso al 12% en peso de una composición de mezcla madre de dieno oligomérico.

Son adecuados los peróxidos que son térmicamente descomponibles en las condiciones de calentamiento y fusión de la mezcla de polímero/peróxido y que cumplen el requisito de tener un tiempo de semivida $t(1/2)$ a 110°C superior a 6 min y un tiempo de semivida $t(1/2)$ a 150°C superior a 6 min.

Los siguientes peróxidos orgánicos son apropiados para el procedimiento anterior: peróxido de dibenzofilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, 1,4-di(terc-butilperoxi)carbo)ciclohexano, peroxiisobutirato de terc-butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, peróxido de metil isobutil cetona, 2,2-di(4,4-di(terc-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, carbonato de terc-butilperoxi isopropilo, carbonato de terc-butil-peroxi 2-etilhexilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo y mezclas de estos peróxidos orgánicos.

Como dieno oligomérico, son apropiadas las especies que pueden polimerizarse con ayuda de radicales libres, tales como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno y mezclas de estos dienos oligoméricos. Los dienos pueden tener, de manera preferente, un peso molecular M_n no superior a 10.000 g/mol, o no superior a 5.000 g/mol o no superior a 3.000 g/mol. Estos dienos se pueden sintetizar a partir de uno o más dienos de bajo peso molecular, tales como polibutadienos, especialmente cuando las diferentes microestructuras en la cadena polimérica, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilo están predominantemente en la configuración 1,2-vinilo; o copolímeros de butadieno y estireno que tienen 1,2-vinilo en la cadena polimérica. El contenido de 1,2-vinilo en el dieno puede estar, de manera preferente, en el intervalo del 30 al 60%, de manera preferente, del 35 al 55% o del 45 al 55%.

De manera incluso más preferente, la composición de polipropileno, según la presente invención, se puede obtener mediante la mezcla previa en presencia, de manera preferente, del 0,8% en peso al 3,0% en peso, de manera más preferente, del 0,9% en peso al 2,7% en peso, de una mezcla madre de carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (No. CAS 2372-21-6) y un homopolímero de polipropileno espumado, estando este compuesto disponible en el mercado como TRIGONOX[®] BPIC 37.5PP-PD (proveedor: AKZO NOBEL Polymer Chemicals BV, Holanda), que consiste en el 37,5% en peso de peróxido (carbonato de terc-butilperoxi isopropilo), el 12,5% en peso de isododecano y el 50% en peso de polipropileno poroso, y del 0,9 al 12% en peso de una mezcla madre que consiste en polibutadieno líquido de bajo peso molecular (disponible en el mercado como Lithene[®] PH de Synthomer, Reino Unido) y un homopolímero de polipropileno espumado, estando este compuesto disponible en el mercado como ACCUREL[®] PA104 (proveedor: Membrana GmbH, Alemania).

Debe entenderse que la adición del dieno y del peróxido se puede lograr a la vez en la etapa de mezcla previa o puede dividirse en dos adiciones durante dicha etapa de mezcla previa.

La resina de base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 6,0 g/10 min o inferior, determinado según la norma ISO 1133, se puede obtener, de manera preferente, mediante un sistema catalizador que comprende un catalizador de sitio único, de manera preferente, un catalizador de sitio único asimétrico, tal como un catalizador de metaloceno asimétrico. Según una realización específica, el sistema catalizador tiene una porosidad inferior a 1,40 ml/g, de manera más preferente, inferior a 1,30 ml/g y, de la manera más preferente, inferior a 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma DIN 66135 (N₂). En otra realización preferente, la porosidad está por debajo del límite de detección cuando se determina con el procedimiento aplicado según la norma DIN 66135.

Es más preferente que la resina de base intermedia de polipropileno se prepare mediante la utilización de dicho catalizador de polimerización de sitio único, de manera que pueda suponerse que el polipropileno tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n estrecha en el intervalo de 1,5 a 4,0, de manera preferente, en el intervalo de 1,8 a 3,5 y, de manera incluso más preferente, en el intervalo de 1,9 a 3,2. Los procedimientos para determinar la distribución de pesos moleculares M_w/M_n se describen en la sección de ejemplos a continuación.

El sistema catalizador puede comprender, además, un activador como cocatalizador, tal como se ha descrito en el documento WO 03/051934. Un catalizador de metaloceno asimétrico, según una realización preferente de la presente invención, es un catalizador que comprende, como mínimo, dos ligandos orgánicos que difieren en su estructura química.

Además, es preferente que el sistema catalizador tenga un área superficial de menos de 25 m²/g, aún más preferente, menos de 20 m²/g, aún más preferente, menos de 15 m²/g y, incluso menos de 10 m²/g y, de la manera más preferente, menos de 5 m²/g. El área superficial, según la presente invención, se mide según la norma ISO 9277 (N₂).

5 En particular, es preferente que el sistema catalítico, según la presente invención, comprenda un catalizador asimétrico, es decir, un catalizador, tal como se define a continuación. En una realización específica, la porosidad del sistema catalizador no es detectable cuando se aplica el procedimiento según la norma DIN 66135 (N₂) y tiene un área superficial medida, según la norma ISO 9277 (N₂), inferior a 5 m²/g.

10 De manera preferente, el catalizador asimétrico utilizado comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido.

15 El catalizador asimétrico es, de manera más preferente, de un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

20 M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , cada L es, independientemente, un ligando orgánico que se coordina a M, R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 o 3,

25 n es 0 o 1,

q es 1, 2 o 3,

m + q es igual a la valencia del metal, y

con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" son de diferente estructura química.

30 En una definición más preferente, cada "L" es, independientemente

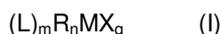
(a) un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado monocondensado, bicondensado o multicondensado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno que, opcionalmente, contiene sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos en el anillo de un grupo del 13 al 16 de la tabla periódica (IUPAC); o

35 (b) un ligando acíclico, η^1 a η^4 o η^6 compuesto por átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede estar condensado con uno o dos, de manera preferente, dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o contener sustituyentes adicionales; o

40 (c) un ligando cíclico σ , η^1 a η^4 o η^6 , monodentado, bidentado o multidentado compuesto por sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o multicíclicos no sustituidos o sustituidos seleccionados entre sistemas de anillos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados y que contienen átomos de carbono en el anillo y, opcionalmente, uno o más heteroátomos seleccionados de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.

45 El término "ligando σ " se entiende en toda la descripción de la manera conocida, es decir, un grupo unido al metal en uno o más lugares mediante un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferente es halógeno, en particular, cloro (Cl).

50 En una realización preferente, el catalizador asimétrico es, de manera preferente, un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



55 en la que

M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , cada L es, independientemente, un ligando orgánico que se coordina a M, en la que el ligando orgánico es un ligando cíclico orgánico insaturado, de manera más preferente, un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado monocondensado, bicondensado o multicondensado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno que, opcionalmente, contiene sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos en el anillo de un grupo del 13 al 16 de la tabla periódica (IUPAC)

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

65 m es 2 o 3,

n es 0 o 1,
 q es 1, 2 o 3,
 m + q es igual a la valencia del metal, y
 con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" son de diferente estructura química.

5 Según una realización preferente, dicho compuesto catalizador asimétrico (I) es un grupo de compuestos conocidos como metallocenos. Dichos metallocenos contienen, como mínimo, un ligando orgánico, en general, 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2, que están unidos por η al metal, por ejemplo un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . De manera preferente, un metalloceno es un metal de transición del grupo 4 a 6, de manera más preferente, zirconio, que
 10 contiene, como mínimo, un ligando η^5 .

De manera preferente, el compuesto catalizador asimétrico tiene una fórmula (II):



15 en la que

M es Zr, Hf o Ti, de manera preferente Zr
 cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , cada Cp es,
 20 independientemente, un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina a M,
 R es un grupo puente que une dos ligandos L,
 m es 2,
 n es 0 o 1, de manera más preferente 1,
 q es 1, 2 o 3, de manera más preferente, 2,
 25 m + q es igual a la valencia del metal, y
 como mínimo, un ligando Cp, de manera preferente, ambos ligandos Cp, se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido,
 ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,
 con la condición de que, en caso de que ambos ligandos Cp se seleccionen del grupo indicado anteriormente,
 30 ambos ligandos Cp deben diferir químicamente entre sí.

De manera preferente, el catalizador asimétrico es de la fórmula (II) indicada anteriormente, en la que

M es Zr
 cada X es Cl,
 35 n es 1, y
 q es 2.

De manera preferente, ambos ligandos Cp tienen residuos diferentes para obtener una estructura asimétrica.

40 De manera preferente, ambos ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en anillo de ciclopentadienilo sustituido, anillo de indenilo sustituido, anillo de tetrahydroindenilo sustituido y anillo de fluorenilo sustituido, en el que los ligandos Cp difieren en los sustituyentes unidos a los anillos.

Dicho uno o más sustituyentes opcionales unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo se
 45 pueden seleccionar, independientemente, de un grupo que incluye halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} , arilo C_6-C_{20} o arilalquilo C_7-C_{20}), cicloalquilo C_3-C_{12} que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C_6-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-SR''$, $-PR''_2$ y $-NR''_2$, en los que cada R'' es, independientemente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C_1-C_{20} ,
 50 alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{20} .

De manera más preferente, ambos ligandos Cp son restos de indenilo, en los que cada resto de indenilo contiene uno o dos sustituyentes, tal como se han definido anteriormente. De manera más preferente, cada ligando Cp es una
 resto de indenilo que contiene dos sustituyentes, tal como se han definido anteriormente, con la condición de que los
 55 sustituyentes se eligen de manera que ambos ligandos Cp son de diferente estructura química, es decir, ambos ligandos Cp difieren, como mínimo, en un sustituyente unido al resto de indenilo, en particular, difieren en el sustituyente unido al anillo de cinco elementos del resto de indenilo.

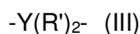
De manera aún más preferente, ambos Cp son restos de indenilo, en los que los restos de indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de cinco elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 2, un
 60 sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo, tal como alquilo C_1-C_6 , por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, y trialquiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona, independientemente, entre alquilo C_1-C_6 , tal como metilo o etilo, con la condición de que los restos de indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, los restos de indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

De manera aún más preferente, ambos Cp son restos de indenilo, en los que los restos de indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de seis elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 4, un

sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, de manera preferente, fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos de indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, los restos de indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

De manera aún más preferente, ambos Cp son restos de indenilo, en los que los restos de indenilo comprenden en el anillo de cinco elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco elementos se selecciona del grupo que consiste en alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo, y trialkiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona, independientemente, entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, y el sustituyente adicional del anillo de seis elementos se selecciona del grupo que consiste en un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, de manera preferente, fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos de indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, los restos de indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes. En particular, es preferente que ambos Cp sean anillos de indenilo que comprenden dos sustituyentes cada uno y difieren en los sustituyentes unidos al anillo de cinco elementos de los anillos de indenilo.

Con respecto al resto "R", es preferente que "R" tenga la fórmula (III)



en la que

Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

En caso de que ambos ligandos Cp del catalizador asimétrico, tal como se han definido anteriormente, en particular el caso de dos restos de indenilo, estén unidos con un elemento puente R, el elemento puente R se sitúa habitualmente en la posición 1. El elemento puente R puede contener uno o más átomos puente seleccionados, por ejemplo, entre C, Si y/o Ge, de manera preferente entre C y/o Si. Un R puente preferente es -Si(R')₂-, en el que R' se selecciona, independientemente, entre uno o más, por ejemplo, de alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₂₀, tal como arilo C₆-C₁₂ o C₇-C₄₀, tal como arilalquilo C₇-C₁₂, en el que el alquilo como tal o como parte de arilalquilo es, de manera preferente, alquilo C₁-C₆, tal como etilo o metilo, de manera preferente, metilo, y arilo es, de manera preferente, fenilo. El puente -Si(R')₂- es, de manera preferente, por ejemplo, -Si(alquilo C₁-C₆)₂-, -Si(fenilo)₂- o -Si(alquil C₁-C₆)(fenilo)-, tal como -Si(Me)₂-.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV)



en la que

cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ, en particular halógeno
ambos Cp se coordinan a M y se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,
con la condición de que ambos ligandos Cp deben diferir químicamente entre sí, y
R es un grupo puente que une dos ligandos L,
en el que R se define mediante la fórmula (III)



en la que

Y es C, Si o Ge, y
R' es alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

De manera más preferente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

De manera aún más preferente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, con la condición de que ambos ligandos Cp difieren en los sustituyentes, es decir los sustituyentes, tal como se han definido anteriormente, unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o

fluorenilo.

De manera aún más preferente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp son indenilo y ambos indenilos difieren en un sustituyente, es decir, en un sustituyente, tal como se ha definido anteriormente, unido al anillo de cinco elementos de indenilo.

En particular, es preferente que el catalizador asimétrico sea un catalizador soportado sin sílice, tal como se ha definido anteriormente, en particular, un catalizador de metaloceno, tal como se ha definido anteriormente.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico es dicloruro de dimetilsilil[(2-metil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)]zirconio. De manera más preferente, dicho catalizador asimétrico no está soportado con sílice.

Los componentes de catalizadores asimétricos descritos anteriormente se preparan según los procedimientos descritos en el documento WO 01/48034.

En una realización preferente, el sistema catalizador asimétrico se obtiene mediante la tecnología de solidificación en emulsión, tal como se describe en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye con el presente documento en su totalidad por referencia. Por lo tanto, en esta realización específica, el catalizador asimétrico está, de manera preferente, en forma de partículas de catalizador sólidas, obtenibles mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) preparar una solución de uno o más componentes del catalizador asimétrico;

b) dispersar dicha solución en un disolvente inmiscible con la misma para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersa,

c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotas en partículas sólidas y, opcionalmente, recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

De manera preferente, se utiliza un disolvente, de manera más preferente, un disolvente orgánico, para formar dicha solución. De manera aún más preferente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, de manera más preferente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, de manera aún más preferente, el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular, es preferente que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, de manera preferente, perfluoroalcanos, perfluoroalcanos o perfluorocicloalcanos C₃-C₃₀, de manera más preferente, perfluoroalcanos, perfluoroalcanos o perfluorocicloalcanos C₄-C₁₀, de manera particularmente preferente, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

Además, es preferente que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bifásico o multifásico, tal como es conocido en la técnica. Se puede utilizar un emulsionante para formar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante a base de hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (a) un heteroátomo o heteroátomos, de manera preferente, hidrocarburos halogenados que tienen, opcionalmente, un grupo funcional, de manera preferente, hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, tal como son conocidos en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, mediante la reacción de un precursor del surfactante con un compuesto de la solución del catalizador. Dicho precursor del surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado, como mínimo, con un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C₁ a C₃₀ altamente fluorado, que reacciona, por ejemplo, con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano.

En principio, se puede utilizar cualquier procedimiento de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersadas. Según una realización preferente, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión se somete a un cambio gradual de temperatura de hasta 10°C/min, de manera preferente, de 0,5°C/min a 6°C/min y, de manera más preferente, de 1°C/min a 5°C/min. De manera aún más preferente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, de manera preferente, más de 50°C en menos de 10 segundos, de manera preferente, menos de 6 segundos.

Las partículas recuperadas tienen, de manera preferente, un intervalo de tamaño promedio de 5 μm a 200 μm , de manera más preferente, de 10 μm a 100 μm .

5 Además, la forma de las partículas solidificadas tiene, de manera preferente, una forma esférica, una distribución de tamaño de partículas predeterminado y un área superficial, tal como se ha mencionado anteriormente, de manera preferente, inferior a 25 m^2/g , de manera aún más preferente, inferior a 20 m^2/g , de manera aún más preferente, inferior a 15 m^2/g , de manera aún más preferente, inferior a 10 m^2/g y, de la manera más preferente, inferior a 5 m^2/g , en la que dichas partículas se obtienen mediante el procedimiento descrito anteriormente.

10 Para más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, del procedimiento de formación de la emulsión, del agente emulsionante y de los procedimientos de solidificación, se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional citada anteriormente WO 03/051934.

15 Los compuestos preferentes como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos, si se desea, son los aluminóxanos, en particular los alquil $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -aluminóxanos, de la manera más particular, metilaluminóxano (MAO). Dichos aluminóxanos se pueden utilizar como el único cocatalizador o junto con otro cocatalizador o cocatalizadores. De este modo, además o adicionalmente a los aluminóxanos, se pueden utilizar otros activadores de catalizador que forman complejos catiónicos. Dichos activadores están disponibles en el mercado o se pueden preparar según la bibliografía de la técnica anterior.

20 Se describen más cocatalizadores de aluminóxano, entre otros, en el documento WO 94/28034. Éstos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, de manera preferente, de 3 a 20, unidades de repetición - $(\text{Al}(\text{R}'''\text{O})-$ (en las que R''' es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de manera preferente, metilo) o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ o mezclas de los mismos).

25 La utilización y cantidades de dichos activadores están dentro de la capacidad de un experto en el sector. Como ejemplo, con los activadores de boro, se puede utilizar una proporción del metal de transición con respecto al activador de boro de 5:1 a 1:5, de manera preferente, de 2:1 a 1:2, tal como 1:1. En el caso de aluminóxanos preferentes, tales como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, se puede seleccionar para proporcionar una proporción molar de Al:metal de transición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10.000, de manera adecuada, de 5 a 8.000, de manera preferente, de 10 a 7.000, por ejemplo, de 100 a 4.000, tal como de 1.000 a 3.000. Habitualmente, en caso de catalizador sólido (heterogéneo), la proporción es, de manera preferente, inferior a 500.

35 La cantidad de cocatalizador a utilizar en el catalizador de la presente invención es, por lo tanto, variable y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular elegido de una manera conocida para un experto en la materia.

40 Cualquier componente adicional para que esté contenido en la solución que comprende el compuesto de organotransición se puede añadir a dicha solución antes o, como alternativa, después de la etapa de dispersión.

45 La presente invención se refiere, además, a un artículo recubierto que incluye la composición de polipropileno, tal como se ha descrito en el presente documento, como una capa. La capa puede situarse sobre una lámina a base de celulosa, por ejemplo, papel, cartulina, cartón y similares. La capa también puede situarse sobre láminas de metal, por ejemplo, hojalata, papel de aluminio y similares. La expresión "situarse sobre" significa que la capa formada por la composición de polipropileno, según la presente invención, está en contacto directo con el sustrato sin ninguna capa intermedia. Los principales usos finales para dichos artículos recubiertos por extrusión son en aplicaciones de envasado, tales como envases de líquidos para leche, zumo, vino u otros líquidos, envases flexibles para carne, queso y productos médicos, envases rígidos, tales como cajas de cartón para detergente, tazas y placa para platos para utilizar en horno o microondas o envases de alimentos esterilizables, pero también para papel fotográfico o aplicaciones industriales, tales como rollos de papel y envoltorios de resmas.

50 El procedimiento para el recubrimiento de un artículo recubierto, según la presente invención, aplicando la composición de polipropileno, tal como se ha descrito anteriormente, se caracteriza por velocidades estiramiento de 300 m/min, de manera más preferente, de 400 m/min y, de la manera más preferente, de 500 m/min con respecto al estiramiento de 10 g de capa de recubrimiento por metro cuadrado de sustrato.

55 De manera más preferente, el procedimiento para recubrir un artículo recubierto, según la presente invención, aplicando la composición de polipropileno, tal como se ha descrito anteriormente, se caracteriza por un estrechamiento extremadamente bajo. Este estrechamiento extremadamente bajo es aún más sorprendente independiente de la velocidad de estiramiento. Cuando la disminución es de 20 g/m^2 de recubrimiento, el estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 120 mm, de manera más preferente, inferior a 110 mm a una velocidad de estiramiento de 100 m/min. El estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 110 mm y, de manera más preferente, inferior a 100 mm en una velocidad de estiramiento de 200 m/min. A una velocidad de estiramiento de 300 m/min, el estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 110 mm y, de manera más preferente, inferior a 105 mm, mientras que a una velocidad de estiramiento de 400 m/min, el estrechamiento es, de

manera preferente, inferior a 115 mm y, de manera más preferente, inferior a 110 mm.

La composición de polipropileno de la presente invención también se puede utilizar para artículos espumados por extrusión, tales como recubrimientos de puertas, protectores de motor o recubrimientos de techo/maletero en automóviles; o bandejas y artículos de mesa, así como aplicaciones de envases con aislamiento y protección. La formación de espuma por extrusión se lleva a cabo normalmente mediante la disolución de un agente de soplado gaseoso en la masa fundida de polipropileno, la nucleación celular, el crecimiento celular y la estabilización. A efectos de llevar a cabo estas etapas, los extrusores para formación de espuma son más largos que los de tipo estándar, habitualmente con una proporción L/D total de más de 40, en una configuración de extrusor individual o en tándem.

La presente invención también se refiere a la utilización de la resina a base de polipropileno, según la presente invención, para el recubrimiento por extrusión o para la formación de espuma por extrusión.

15 Ejemplos

1. Procedimientos

20 a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y a una carga de 2,16 kg. También se designa en esta solicitud como "MFR₂".

25 b) Temperatura de fusión y cristalización

La temperatura de fusión y cristalización T_f y T_c se determinan según la norma ISO 11357-3 con un aparato y estación de datos TA-Instruments 2920 Dual-Cell con refrigeración RSC. Se aplica una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10°C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre +23°C y 210°C, determinándose la temperatura de cristalización T_c en la etapa de enfriamiento y determinándose la temperatura de fusión T_f en la segunda etapa de calentamiento.

35 c) Contenido de comonómeros

Se utilizó espectroscopia infrarroja cuantitativa con transformada de Fourier (FTIR) para cuantificar la cantidad de comonómero. La calibración se consiguió mediante la correlación al contenido de comonómeros determinado mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

Se llevó a cabo el procedimiento de calibración basándose en los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia ¹³C-RMN cuantitativa de la manera convencional documentada en la bibliografía.

La cantidad de comonómero (N) se determinó como el porcentaje en peso (% en peso) a través de:

$$45 \quad N = k_1 (A / R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonómero, R es la absorbancia máxima definida como la altura de pico del pico de referencia y k₁ y k₂ son las constantes lineales obtenidas mediante la calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es al azar (730 cm⁻¹) o de tipo bloque (720 cm⁻¹). La absorbancia a 4.324 cm⁻¹ se utilizó como banda de referencia.

55 d) Densidad aparente

La densidad aparente del soporte de polipropileno altamente poroso se determinó según la norma ISO 60:1997.

e) Factor de endurecimiento por deformación (SHF)

El factor de endurecimiento por deformación se define como

$$60 \quad SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

en la que

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de la deformación.

5 La determinación del rango viscoelástico lineal en extensión $\eta_{LVE}^+(t)$ utilizando IRIS Rheo Hub 2008, requirió el cálculo del espectro de tiempo de relajación discreto de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los datos viscoelásticos lineales (G' , $G''(\omega)$) se obtienen mediante mediciones del barrido de frecuencias realizadas a 180°C, en un Anton Paar MCR 300 acoplado con placas paralelas de 25 mm. Los principios de cálculo subyacentes utilizados para la determinación del espectro de relajación discreto se describen en Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", ("Determinación de los espectros de tiempo de relajación y de retraso discretos a partir de datos mecánicos dinámicos") Rheol Acta 28: 511 519 (1989) que se incorpora por referencia en su totalidad.

15 IRIS RheoHub 2008 expresa el espectro del tiempo de relajación como una suma de N modos de Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

en la que g_i y λ_i son parámetros del material y G_e es el módulo de equilibrio.

20 La elección para el número máximo de modos, N , utilizados para la determinación del espectro de relajación discreto, se realiza utilizando la opción "óptima" de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio G_e se fijó a cero.

El ajuste no lineal utilizado para obtener $\eta_{LVE}^+(t)$ se realiza en IRIS Rheo Hub 2008, utilizando el modelo Lodge.

25 La viscosidad extensional uniaxial, $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$, se obtiene a partir de las mediciones de flujo extensional uniaxial llevadas a cabo en un Anton Paar MCR 501 acoplado con el dispositivo extensional Sentmanat (SER-1). La temperatura para las mediciones del flujo extensional uniaxial se fijó a 180°C, aplicando velocidades de extensión $\partial\epsilon/\partial t$ que variaban de 0,3 s⁻¹ a 10 s⁻¹ y cubriendo un intervalo de deformación de Hencky

30
$$\epsilon = (l - l_0) / l_0,$$

siendo l_0 la longitud de fijación original y l la longitud de fijación real de la muestra, de 0,3 a 3,0.

35 En particular, se tuvo cuidado para la preparación de las muestras para el flujo extensional. Las muestras se prepararon mediante moldeo por compresión a 230°C, seguido de enfriamiento lento hasta temperatura ambiente (no se utilizó enfriamiento forzado con agua o aire). Este procedimiento permitió obtener muestras bien formadas libres de tensiones residuales. La muestra se dejó durante algunos minutos a la temperatura de ensayo para asegurar la estabilidad térmica (temperatura de ajuste $\pm 0,1^\circ\text{C}$), antes de llevar a cabo las mediciones de flujo extensional uniaxial.

40 **e) Ensayo de Rheotens**

El ensayo descrito en el presente documento sigue la norma ISO 16790: 2005.

45 El comportamiento de endurecimiento por deformación se determina mediante el procedimiento descrito en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts" ("Curvas maestras de Rheotens y capacidad de estiramiento de las masas fundidas de polímero"), M.H. Wagner, Polymer Engineering and Science, volumen 36, páginas 925 a 935. El comportamiento de endurecimiento por deformación de los polímeros se analiza mediante el aparato de Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr. 2, 74711 Buchen, Alemania) en el que un hilo de masa fundida es alargado mediante estiramiento con una aceleración definida. El experimento de Rheotens simula los procedimientos de hilado y extrusión industriales. En principio, se presiona o extruye una masa fundida a través de una matriz redonda y se transporta el hilo resultante. Se registra la tensión en el material extruido en función de las propiedades de fusión y de los parámetros de medición (especialmente, la proporción entre la velocidad de salida y la velocidad de transporte, en la práctica una medida para la velocidad de extensión). Para los resultados presentados a continuación, los materiales se extruyeron con un sistema HAAKE PolyLab en extrusor de laboratorio y una bomba de engranajes con matriz cilíndrica (L/D = 6,0/2,0 mm). La bomba de engranajes se ajustó previamente a una velocidad de extrusión del hilo de 5 mm/s y la temperatura de fusión se fijó en 200°C. La longitud de la línea de hilado entre las rueditas de la matriz y de Rheotens fue de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de captación de las rueditas de Rheotens se ajustó a la velocidad del hilo de polímero extruido (fuerza de tracción cero):

60 a continuación, se inició el experimento aumentando lentamente la velocidad de captación de las rueditas de

Rheotens hasta las roturas del filamento del polímero. La aceleración de las rueditas fue lo suficientemente pequeña como para que la fuerza de tracción se midiera en condiciones casi estacionarias. La aceleración del hilo de masa fundida (2) estirado es de 120 mm/s². El aparato de Rheotens trabajó en combinación con el programa de PC EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real que muestra y almacena los datos medidos de la fuerza de tracción y la velocidad de estiramiento. Los puntos finales de la curva de Rheotens (fuerza frente a velocidad rotativa de la polea) se toman como los valores de resistencia en estado fundido y de capacidad de estiramiento.

f) Índice de gel óptico

El índice de gel óptica se midió con un aparato de recuento de gel OCS que consiste en un extrusor de medición (ME 25/5200 V1 con tres zonas de acondicionamiento de temperatura ajustadas a un perfil de temperatura de 200/220/230/240/240°C), un adaptador y una matriz con rendija (con una abertura de 150 mm). Unidos a éste había una unidad de rodillo de enfriamiento (CR-8 con un diámetro de 140 mm), una unidad de calentamiento y de enfriamiento (Haake C40P con un intervalo de temperatura de 15°C-90°C), una cámara en línea (FS-5/4.096 pixeles para el procesamiento digital dinámico de imágenes en tono gris) y una unidad de bobinado (con un control automático del estirado de hasta 10 N).

Para las mediciones del índice de gel óptico, los materiales se extruyeron a una velocidad de husillo de 30 revoluciones por minuto, una velocidad de estiramiento de 3 metros por minuto y una temperatura de rodillo de enfriamiento de 40°C para formar películas fundidas delgadas con un grosor de 70 µm y una anchura de 115 mm.

Para cada material se detectó el número promedio de puntos de gel en una superficie de la película de 5 m² mediante la cámara en línea. La cámara en línea se estableció para diferenciar el tamaño del punto de gel según la siguiente tabla:

Tamaño del punto de gel	Factor de cálculo
hasta 300 µm	x 0,1
hasta 600 µm	x 1,0
hasta 1.000 µm	x 5,0
>1.000 µm	x 10,0

El número de puntos de gel detectados para cada tamaño se multiplicó por su respectivo factor de cálculo. La suma de todos esos valores dio un valor final que se denominó el índice de gel óptico.

2. Composiciones:

Se produjo el homopolímero de propileno intermedio derivado del catalizador de sitio único (SSC-PP1) en una planta piloto Borstar PP en un procedimiento de polimerización de dos etapas comenzando en un reactor de bucle de fase en masa, seguido de la polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular mediante la alimentación apropiada de hidrógeno. El catalizador utilizado en el procedimiento de polimerización fue un catalizador de metalloceno de sitio único, tal como se ha descrito en el ejemplo 1 del documento EP 1741725 A1. Las condiciones de reacción se indican en la tabla 1.

Tabla 1 - Condiciones de reacción en la polimerización

resina		SSC-PP1
Prepolimerización	Tiempo de residencia [h]	0,31
	Temperatura [°C]	30
Reactor de bucle	Temperatura [°C]	75
	Tiempo de residencia [h]	0,4
	MFR ₂ [g/10 min]	0,2
Reactor de fase gaeosa	Temperatura [°C]	85
	Tiempo de residencia [h]	2,8
	MFR ₂ [g/10 min]	0,4
MFR₂ final [g/10min]¹		0,25
¹ (230 °C, 2,16 kg)		

El producto intermedio SSC-PP1 se sometió a una extrusión reactiva en línea en presencia de una composición de mezcla madre de butadieno y una composición de mezcla madre de peróxido, tal como se describe a continuación.

- 5 La composición de mezcla madre de dieno oligomérico utilizada fue ACCUREL[®] PA104 (proveedor: Membrana GmbH, Alemania) basada en el soporte de homopolímero de polipropileno altamente poroso ACCUREL[®] XP100-84 (proveedor: Membrana GmbH, Alemania) que tiene un contenido de vacío del 83% y una densidad aparente de 95 kg/m³. La composición de mezcla madre de peróxido utilizada fue TRIGONOX[®] BPIC 37.5PP-PD (proveedor: AKZO
10 NOBEL Polymer Chemicals BV, Holanda) basada en el soporte de homopolímero de polipropileno altamente poroso ACCUREL[®] MP100 (proveedor: Membrana GmbH, Alemania) que tiene un contenido de vacío del 78% y una densidad aparente de 130 kg/m³.

- Tanto la mezcla madre de butadieno como la mezcla madre de peróxido se alimentaron a la masa fundida de
15 polímero en el extrusor en un extrusor de doble husillo ZSK18 (Coperion GmbH, Alemania) que tenía un diámetro de tambor de 18 mm y una proporción L/D de 40, equipado con un husillo de mezcla de alta intensidad que tiene tres zonas de amasado y una configuración de degasificación en dos etapas. Se utilizó una configuración de temperaturas: 190/220/225/230/230/210/200°C con un perfil de temperatura de fusión seleccionado con una temperatura inicial T1 = 220°C en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 = 230°C en la última zona de amasado y una temperatura final T3 = 200°C en la zona de la matriz, definiéndose todas las temperaturas como
20 tambor. La velocidad del husillo se fijó en 300 rpm. Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante se granuló en un granulador bajo el agua o después de la solidificación de uno o más hilos en un baño de agua en un granulador de hilos a una temperatura del agua de 40°C. El rendimiento fue de 5 kg/h.

- 25 Las condiciones de reacción y los parámetros reológicos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

		Ej. 1	Ej. 2	EC 1	EC 2	WF420 HMS ^{##}
	SSC-PP1 [#]	95,7	95,1	97,7	95,1	
Reactivos y propiedades	Mezcla madre de peróxido [% en peso]	1,0	1,6	1,0	1,0	
	Mezcla madre de butadieno [% en peso]	3,0	3,0	1,0	2,0	
	Aditivos [% en peso]	0,3	0,3	0,3	0,3	
	Intervalo de temperatura [°C]	190-230	190-230	190-230	190-230	
	Velocidad del husillo [rpm]	300	300	300	300	
	Rendimiento [kg/h]	5	5	5	5	
producto						
Propiedades finales	MFR ₂ [g/10 min]	11	21	22	15	22
	SHF (3 / 2,5) [-] ^{###}	2,5	---	---	1,8	2,9
	SHF (1 / 2,0) [-] ^{####}	2,0	---	---	1,4	1,9
	Índice de gel óptico [-]	318	498	5.482	2.782	951
	Resistencia en estado fundido F30 [cN]	5,1	4,9	1,4	2,9	3,9
	Capacidad de estiramiento [mms]	257	278	211	241	274

[#] resina de polipropileno intermedia caracterizada en la tabla 1 anterior

5 ^{##} El homopolímero HMS-PP comercial WF420HMS disponible de Borealis Polyolefine GmbH, que se produjo basándose en un homopolímero de Zn-PP, se utilizó como ejemplo comparativo.

^{###} factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.

10 ^{####} factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0.

15 Se puede observar, a partir de la tabla 2 anterior, que los ejemplos 1 y 2 preparados mediante el procesamiento reactivo en línea, según la presente invención, consiguen un polipropileno LCB con excelentes propiedades globales, incluyendo una alta resistencia en estado fundido, capacidad de estiramiento, endurecimiento por deformación y adicionalmente muestran un contenido en gel muy bajo, aún no disponible para polipropileno HMS. Los valores SHF son indicativos de un alto nivel de ramificación de cadena larga, no alcanzado por las resinas comparativas, especialmente por el patrón WF420HMS utilizado hasta ahora. Debido al bajo contenido en gel, el polipropileno de la presente invención puede utilizarse directamente en el recubrimiento por extrusión o en la formación de espuma por extrusión, lo cual hace que los productos sean muy rentables en dichos procedimientos.

25 En un procedimiento de ensayo adicional, se produjo otro homopolímero de propileno intermedio derivado de un catalizador de sitio único SSC-PP2 en una planta piloto Borstar PP en un procedimiento de polimerización de dos etapas comenzando en un reactor de bucle de fase en masa, seguido de polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular mediante una alimentación apropiada de hidrógeno para producir un MFR₂ de 1 g/10 min. El catalizador utilizado en el procedimiento de polimerización fue un catalizador de metaloceno de sitio

único, tal como se describe en el ejemplo 1 del documento EP 1741725 A1. Las condiciones del procedimiento para la preparación del polipropileno intermedio se proporcionan en la tabla 3 a continuación.

5 Este polipropileno intermedio se sometió a un procedimiento de extrusión de masa fundida reactiva con la misma mezcla madre de butadieno y mezcla madre de peróxido que antes en un extrusor ZSK32 con una configuración de temperaturas: 190/220/225/230/230/230/230/220/210/200°C y una velocidad de husillo de 300 rpm. Se logró un rendimiento de 45 kg/h. En el procesamiento en línea, se utilizaron los reactivos indicados en la tabla 4.

Tabla 3 - Condiciones de reacción en la polimerización

resina		SSC-PP2
Prepolimerización	Tiempo de residencia [h]	0,61
	Temperatura [°C]	30
Reactor de bucle	Temperatura [°C]	75
	Tiempo de residencia [h]	0,64
	MFR ₂ [g/10 min]	1,0
Reactor de fase gaseosa	Temperatura [°C]	80
	Tiempo de residencia [h]	2,4
	MFR ₂ [g/10 min]	1,0
MFR₂ final [g/10min]¹		1,0
¹ (230 °C, 2,16 kg)		

10

Tabla 4

Ejemplo	Ej. 3 (Ej. Ref.)+	Ej. 4 (Ej. Ref.)+	Ej. 5	Ej. 6	EC 3	EC 4	EC 5	WE100HMS (Referencia)	WE180HMS (Referencia)
SSC-PP2#	94,5	92,4	94,9	93,1	98,0	91,2	89,1		
POX-MB*	1	1	1,6	1,6	1	1,6	1,9		
PB-MB**	4,5	6,6	3,5	5,3	1	7,2	9		
MFR ₂	11,3	6,5	22,1	11,1	24,2	5,6	3,4	11,2	6,8
SHF(3/2,5)###	2,8	3,3	4,3	3,4	-	-	-	2,2	2,8
SHF(1/2,0)####	1,7	2,2	2,2	2,1	-	-	-	1,6	2,0
Resistencia en estado fundido F30	6,2	11,7	4,6	9,3	1,8	14,8	20,1	5,6	9,6
Capacidad de estiramiento v30	253	243	271	263	234	250	250	237	241
Índice de gel óptico	159	75	669	848	12.545	10.374	11.335	3.718	65

+ Ej. Ref. = ejemplo de referencia, fuera del alcance de la presente invención
* composición de mezcla madre de peróxido
** composición de mezcla madre de polibutadieno
resina de polipropileno intermedia caracterizada en la tabla 3 anterior
factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.
factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0.

5 A partir de estos ejemplos se puede observar que la resistencia en estado fundido es excelente y que el contenido en gel se reduce drásticamente en comparación con los materiales de referencia de la técnica anterior. Además, el polipropileno intermedio podía producirse a mayores niveles de productividad del catalizador debido a la utilización de un mayor MFR_2 de la resina de polipropileno de partida en el procesamiento reactivo, consiguiendo a la vez propiedades físicas altamente deseables de las resinas finales.

10 Según realizaciones preferentes de la presente invención, se pueden utilizar polipropilenos intermedios que tienen un MFR_2 de 0,5 a 2,6 que produjeron, durante el procesamiento de la presente invención, mayores productividades del catalizador de 20 a 28 kg de polipropileno/g de catalizador.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de polipropileno que comprende una resina a base de polipropileno, en la que la resina a base de polipropileno tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 7,0 g/10 min a 35 g/10 min y un índice de gel óptico de 1.000 o menos, medido con un aparato de recuento de gel OCS sobre películas fundidas delgadas con un grosor de película de 70 µm que se produjeron con una temperatura del rodillo de enfriamiento de 40°C, en la que la resina a base de polipropileno tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,3 a 7,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.
- 10 2. Composición de polipropileno, según la reivindicación 1, en la que la resina a base de polipropileno tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 7,0 g/10 min a 28 g/10 min.
- 15 3. Composición de polipropileno, según la reivindicación 1 o 2, en la que la resina a base de polipropileno tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,3 a 5,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.
- 20 4. Composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina basándose en polipropileno tiene una resistencia en estado fundido F30 de 4 cN a 18 cN y una capacidad de estiramiento v30 de 200 m/s o superior, como se determinó en el ensayo de Rheotens, según la norma ISO 16790:2005 a 200°C.
- 25 5. Composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina a base de polipropileno es un homopolímero de polipropileno que tiene una temperatura de fusión T_f en el intervalo de 135°C a 165°C.
- 30 6. Procedimiento para la producción de una composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se mezcla una resina de base intermedia de polipropileno derivada de un catalizador de sitio único que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 6,0 g/10 min o inferior con una composición de mezcla madre de peróxido y una composición de mezcla madre de dieno oligomérico para formar un material premezclado; y el material premezclado se mezcla en estado fundido en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180°C a 300°C.
- 35 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la composición de mezcla madre de peróxido se añade en una cantidad del 0,5% en peso al 4,0% en peso, basándose en la composición total de polipropileno.
- 40 8. Procedimiento, según la reivindicación 6 o 7, en el que la composición de mezcla madre de dieno oligomérico se añade en una cantidad del 0,5% en peso al 20% en peso, basándose en la composición total de polipropileno.
- 45 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la resina de base intermedia de polipropileno derivada de dicho catalizador de sitio único tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn en el intervalo de 1,5 a 4,0.
- 50 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el dispositivo de mezcla en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de matriz, en el que se mantiene una temperatura inicial del tambor T1 en la zona de alimentación, se mantiene una temperatura del tambor T2 en la zona de amasado y se mantiene una temperatura del tambor de la matriz T3 en la zona de la matriz, en el que las temperaturas del tambor T1, T2 y T3 cumplen la siguiente relación:
- $$T1 < T3 < T2.$$
- 55 11. Artículo espumado por extrusión o recubierto por extrusión que incluye la composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
12. Utilización de una composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para la formación de espuma por extrusión o para el recubrimiento por extrusión.

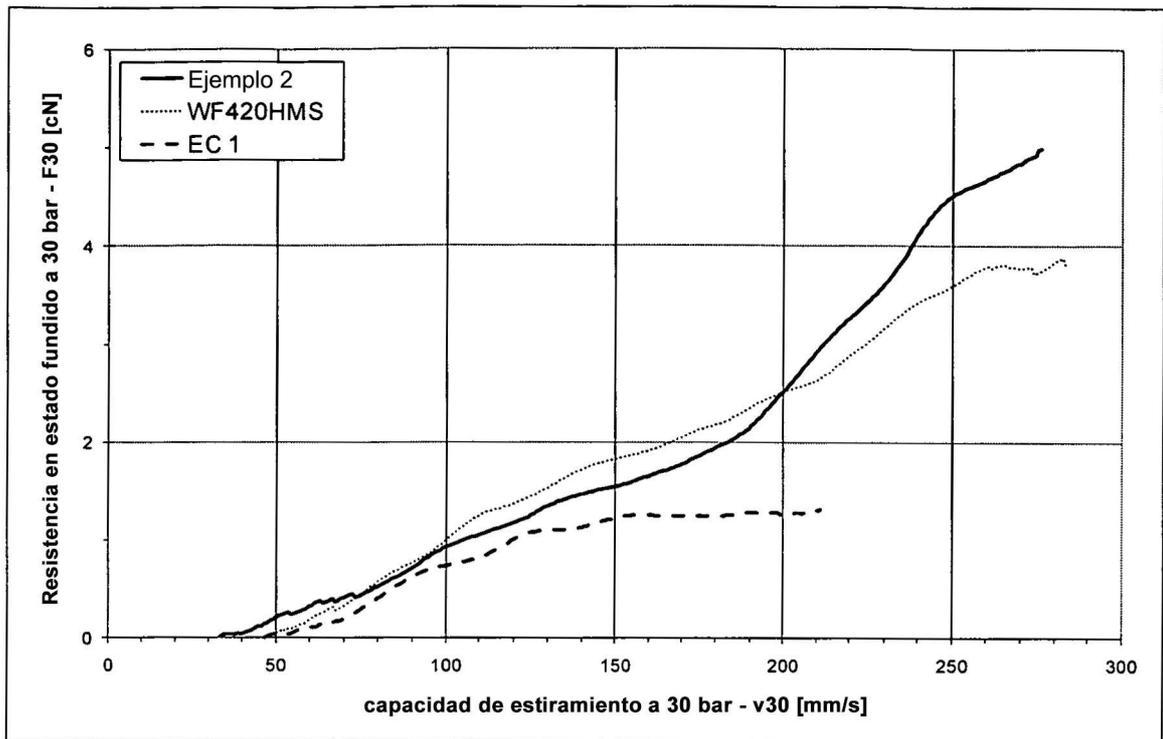


Fig. 1

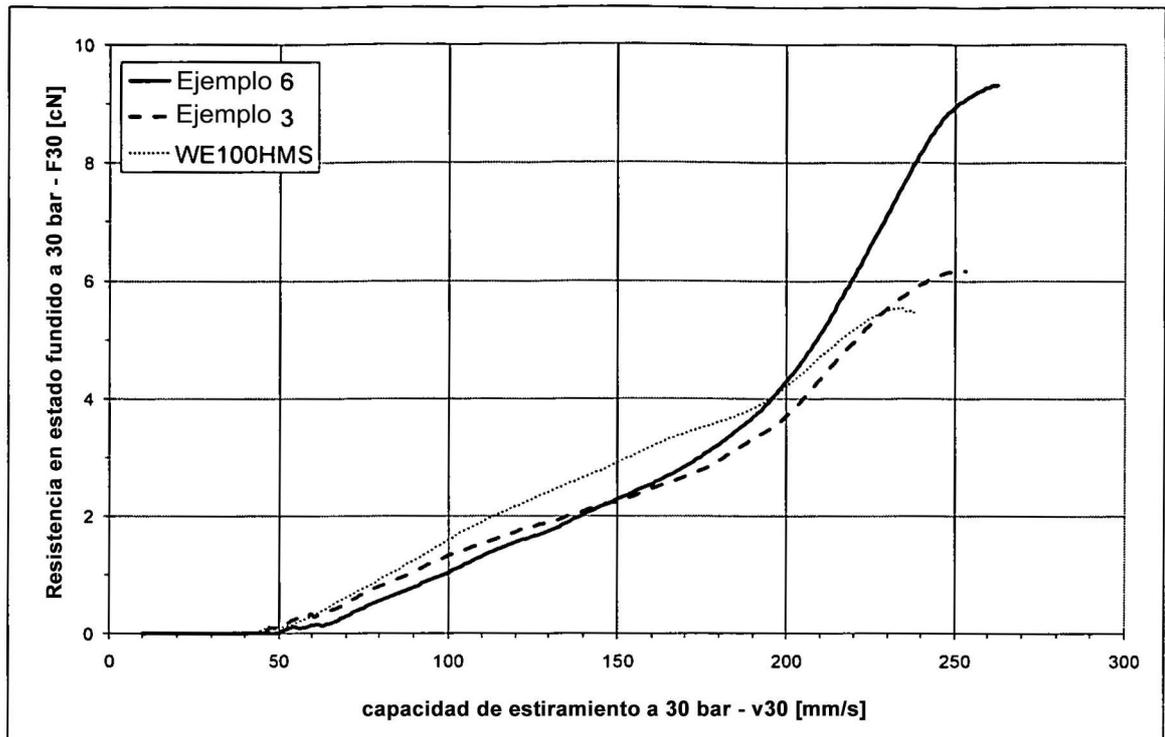


Fig. 2

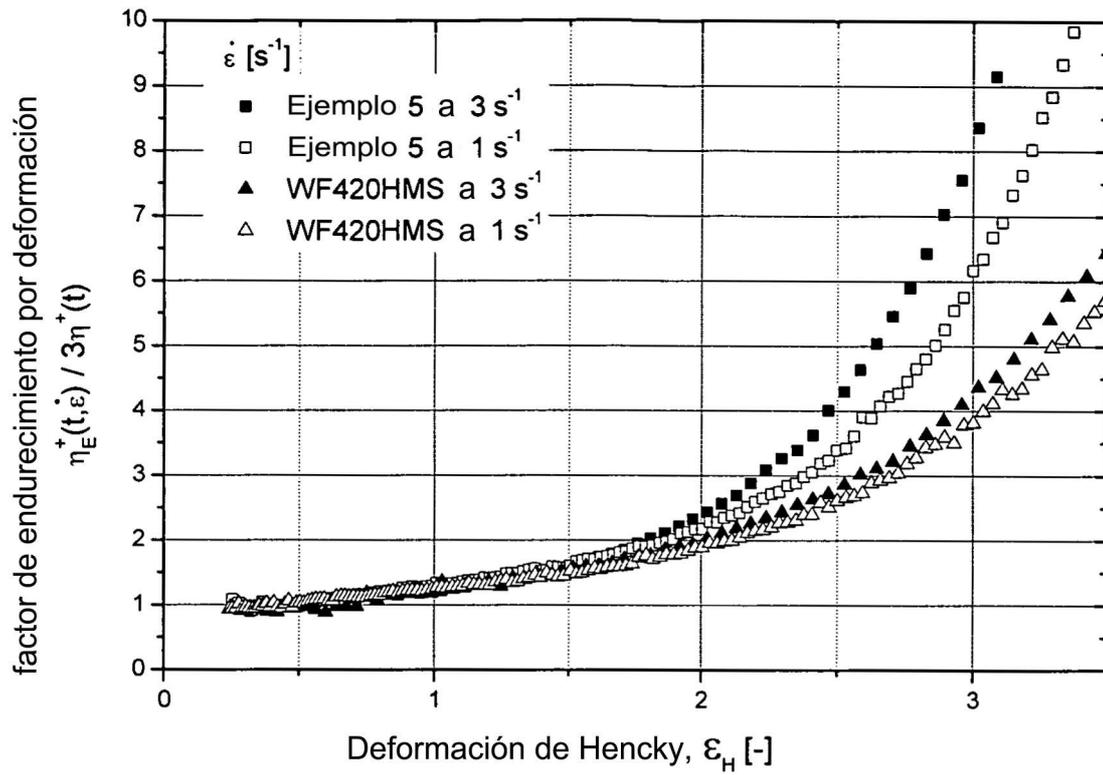


Fig. 3

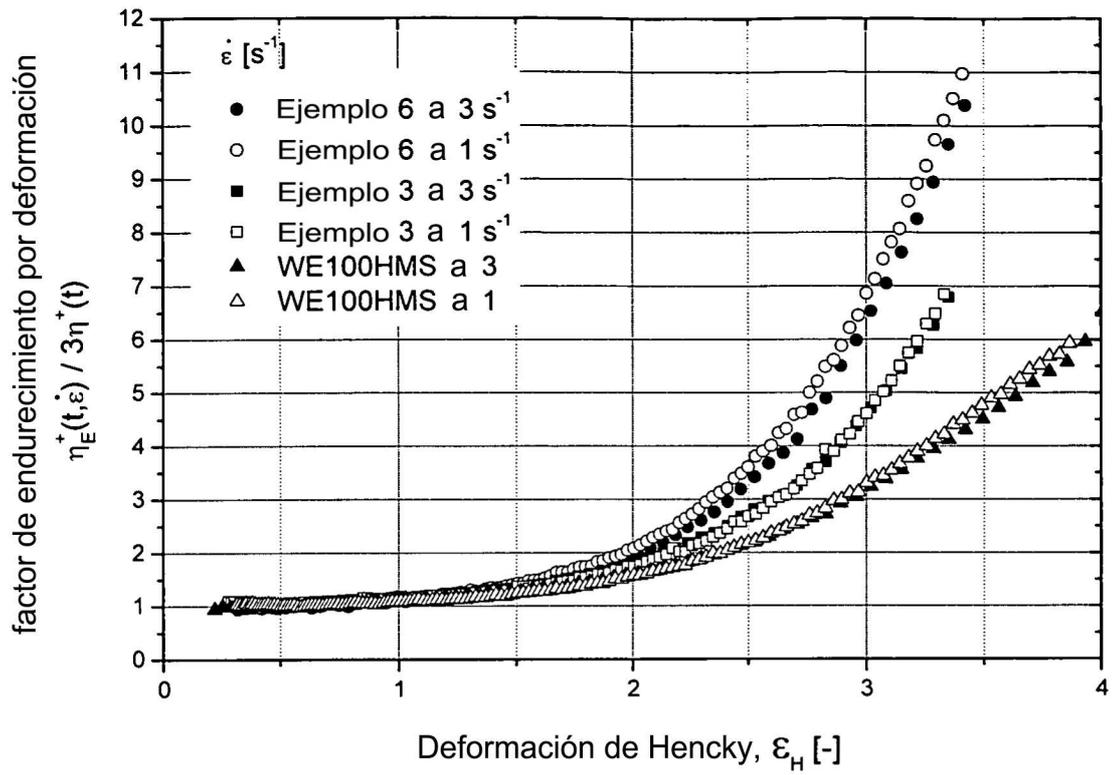


Fig. 4