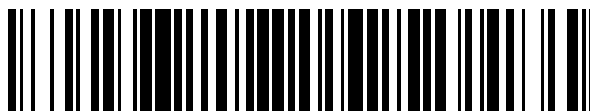


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 254**

51 Int. Cl.:

B32B 5/18 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2011** **E 11003572 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** **EP 2520425**

54 Título: **Polipropileno para espuma y espuma de polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
29.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TRAN, ANH TUAN;
KLIMKE, KATJA;
BRAUN, HERMANN y
FILIPE, SUSANA

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 648 254 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

Polipropileno para espuma y espuma de polipropileno

- 5 La presente invención se refiere a un polipropileno para espuma y a una espuma que contiene polipropileno, así como a un procedimiento para producir el polipropileno y la espuma.

Antecedentes

- 10 En términos generales, el polietileno ha tenido éxito en el sector de las espumas, dado que las condiciones de presión elevada conducen a ramificaciones de cadena larga, por lo que los polietilenos se caracterizan por una resistencia elevada en estado fundido a una capacidad de procesamiento considerablemente buena. Sin embargo, los polietilenos presentan diversas desventajas y su aplicación está severamente limitada. El polipropileno tiene propiedades muy atractivas, tales como un módulo, una resistencia a la tracción, una rigidez y una resistencia al calor elevados. Sin embargo, la estructura lineal conduce a una capacidad de procesamiento insatisfactoria, haciendo al polipropileno lineal inadecuado para numerosas utilizaciones. Por lo tanto, el polipropileno para utilizaciones tales como espuma se produce en condiciones que dan como resultado ramificaciones de cadena larga (RCL).

- 20 Las espumas termoplásticas poseen una estructura celular generada por la expansión de un agente de soplado. La estructura celular proporciona propiedades únicas que permiten utilizar los plásticos espumados para diversas aplicaciones industriales. Debido a las propiedades atractivas mencionadas anteriormente y al bajo coste del material, las espumas de polipropileno se han considerado como un sustituto de otras espumas termoplásticas en aplicaciones industriales. En particular, se puede esperar que tengan una mayor rigidez, en comparación con otras poliolefinas, mayor resistencia que el polietileno y mejor resistencia al impacto que el poliestireno. Además, el polipropileno permite un intervalo mayor de temperaturas de servicio y una buena estabilidad a la temperatura. Sin embargo, el polipropileno sufre algunos inconvenientes graves, limitando su utilización para la preparación de espumas. En particular, muchos polipropilenos tienen una resistencia en estado fundido baja y/o extensibilidad en estado fundido baja.

- 30 Los polipropilenos adecuados para espumas han sido objeto de diversas investigaciones en el pasado. Las aplicaciones de espuma requieren resistencia en estado fundido elevada y, al mismo tiempo, buenas propiedades de flujo. Los conceptos convencionales y bien conocidos para superar parcialmente los inconvenientes son la utilización de irradiación de elevada energía, tratamiento con peróxido, tratamiento con mezclas de monómero/peróxido y tratamiento en fase sólida, sometiendo a un homopolímero o copolímero de polipropileno a un tratamiento con peróxido en presencia de dienios.

- 40 Sin embargo, todos estos tratamientos dan como resultado diversas desventajas. Por ejemplo, el tratamiento con peróxido en presencia de dienios conduce a la formación de geles. Aún peor, habitualmente la formación de geles aumenta cuando la velocidad del husillo de extrusión alcanza intervalos industriales deseables. Otros procedimientos dan como resultado una reticulación elevada, no deseable, limitando la aplicabilidad práctica de los polipropilenos para espumas.

- 45 La formación de geles reflejada por la XHU generalmente da lugar a una resistencia en estado fundido baja, no deseable, tal como queda reflejada por los valores de F200 (cN). Este problema es de gran relevancia práctica, dado que no se puede lograr una ausencia completa de formación de geles a escala industrial, caracterizada por velocidades de husillo de extrusión relativamente elevadas.

- 50 De este modo, existe todavía la necesidad de composiciones poliméricas de propileno alternativas o mejoradas que sean adecuadas para espumas. Además, existe la necesidad de composiciones poliméricas de propileno que sean adecuadas para espumas que tengan una resistencia en estado fundido elevada y simultáneamente bajo contenido en geles, también cuando se extruye a elevada velocidad de husillo. Particularmente, existe la necesidad de una composición polimérica de polipropileno que tenga una elevada resistencia en estado fundido tal como queda reflejada por F200 (cN) incluso cuando contiene cantidades bajas de geles.

Características de la invención

- 60 La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo anterior puede conseguirse sometiendo a un polipropileno que se produce en presencia de un catalizador de metaloceno a un tratamiento con peróxido posterior al reactor en presencia, como mínimo, de un dieno que contiene de 4 a 20 átomos de carbono conjugado o no conjugado, lineal o ramificado.

- 65 La presente invención da a conocer una composición de polipropileno que comprende una resina base de polipropileno, teniendo la composición de polipropileno un contenido insoluble en xileno caliente (XHU) del 0,10% al 0,30% en peso, con respecto al peso total de la composición de polipropileno, tal como se describe en la presente memoria descriptiva; un MFR (2,16 Kg, 230°C, norma ISO 1133) de 1,0 a 5,0 g/10 min; una resistencia en estado

fundido F30, tal como se describe en la presente memoria descriptiva, como mínimo, de 30 cN, determinada en el ensayo Rheotens a 200°C; y una extensibilidad en estado fundido v30, tal como se describe en la presente memoria descriptiva, como mínimo, de 200 mm/s, determinada en el ensayo de Rheotens a 200°C; en la que la composición de polipropileno no contiene LDPE.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de una composición de polipropileno, según la reivindicación 1, por el que un polipropileno intermedio derivado de un catalizador asimétrico que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 0,5 a 2,5 g/10 min se mezcla con del 0,3% al 1,0% en peso de peróxido y de 0,3 a 2,0 partes en peso, por cien partes en peso del polipropileno intermedio, de dieno a una temperatura de 20 a 90°C durante, como mínimo, 2 minutos para formar un material premezclado; y el material premezclado se mezcla en estado fundido en un dispositivo mezclador en estado fundido a una temperatura de cilindro en el intervalo de 180 a 300°C.

La presente invención se refiere además a una composición de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 1,0 a 5,0 g/10 min, que comprende una resina base de polipropileno, pudiéndose obtener la resina base de polipropileno

produciendo un polipropileno intermedio que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 0,5 a 2,5 g/10 min en presencia de un catalizador asimétrico;

mezclando el polipropileno intermedio con peróxido y un dieno lineal o ramificado, conjugado o no conjugado a una temperatura de 20 a 90°C durante, como mínimo, 2 minutos para formar un material premezclado;

mezclando en estado fundido el material premezclado en un dispositivo mezclador en estado fundido a una temperatura de cilindro en el intervalo de 180 a 300°C, por lo que el dispositivo mezclador en estado fundido es un dispositivo mezclador en estado fundido que incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de hilera, con lo que se mantiene una temperatura inicial de cilindro T1 en la zona de alimentación, se mantiene una temperatura de cilindro T2 en la zona de amasado y se mantiene una temperatura de cilindro de hilera T3 en la zona de la hilera, con lo que las temperaturas T1, T2 y T3 del cilindro satisfacen la siguiente relación:

$$T1 < T3 < T2.$$

En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a espuma que comprende la composición de polipropileno, según la presente invención.

La presente invención se refiere, además, a la utilización de la composición de polipropileno para producir artículos espumados.

Definiciones

La expresión "composición de polipropileno", utilizada en la presente memoria descriptiva, indica composiciones que comprenden una resina base de polipropileno con ramificaciones de cadena larga en una cantidad, como mínimo, del 96% en peso y aditivos en una cantidad de hasta el 4% en peso, con respecto a la composición total de polipropileno.

La expresión "resina base de polipropileno", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, indica la totalidad de polímeros de polipropileno en la composición.

La expresión polipropileno intermedio indica un polipropileno utilizado como material de partida intermedio para la producción de la resina base de polipropileno.

La expresión "resina base de polipropileno con ramificaciones de cadena larga", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, significa polímeros de polipropileno con ramificaciones de cadena larga que contienen unidades de puente.

La expresión polímero de polipropileno incluye homopolímeros de polipropileno y copolímeros de polipropileno con un contenido de comonómero inferior a 5% molar.

Las unidades de puente son unidades que se originan a partir de dienos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono lineales o ramificados conjugados o no conjugados.

Como una cuestión de definición, las unidades de puente no contribuirán al contenido de comonómero, es decir, el contenido de comonómero menor del 5% molar se refiere a la cantidad de comonómeros distintos del propileno, ignorando la cantidad de unidades estructurales derivadas de los dienos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, conjugados o no conjugados, lineales o ramificados. En otras palabras, se considerará como un homopolímero de polipropileno, un polipropileno con ramificaciones de cadena larga que contenga monómeros

diferentes del propileno sólo como unidades puente.

La "resina base de polipropileno con ramificaciones de cadena larga" es una resina monofásica.

5 Una resina monofásica designa una resina que tiene solamente una T_g cuando se somete a DSC.

El catalizador designa el compuesto organometálico que contiene el centro de reacción de la polimerización.

10 El sistema catalizador designa la mezcla de catalizador, el cocatalizador opcional y el soporte opcional.

"Un polipropileno derivado de catalizador asimétrico" indica un polipropileno que se ha producido en presencia de un catalizador asimétrico.

Descripción detallada

15 La presente invención presenta varias ventajas únicas. El contenido en geles XHU de las composiciones de polipropileno de la presente invención es relativamente bajo incluso cuando la composición de polipropileno se extruye a velocidad elevada. Además, se ha descubierto que, sorprendentemente, la estructura única de la composición de polipropileno produce una resistencia en estado fundido F200 que es independiente del nivel de geles XHU en el intervalo que resulta del 0,10% al 0,30% en peso de XHU.

20 La presente invención ha superado la dependencia del contenido en geles de la resistencia en estado fundido, tal como queda reflejado por F200 y XHU. Esto permite una velocidad de producción comercialmente atractiva, por las posibles velocidades de husillo elevadas.

25 La resina base de polipropileno, según la presente invención, es un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno con un contenido de comonomero inferior a 5% molar con respecto al copolímero de polipropileno total. Un copolímero de polipropileno con un contenido de comonomero inferior a 5% molar es habitualmente un copolímero aleatorio de polipropileno.

30 Es preferente que la resina base de polipropileno sea un homopolímero.

Sin embargo, si la resina base de polipropileno es un copolímero de polipropileno, preferentemente, el contenido de comonomero está por debajo del 4% molar, más preferentemente, por debajo del 2% molar y, de la manera más preferente, por debajo del 1% molar.

35 El o los comonomeros, si están presentes, se seleccionan preferentemente del grupo de etileno y alfa olefinas, más preferentemente etileno y olefinas C_4 a C_{12} , más preferentemente etileno o buteno.

40 La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene preferentemente un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 1,0 a 5,0 g/10 min, más preferentemente de 1,2 a 4,0 g/10 min, de la manera más preferente, de 1,5 a 3,5 g/10 min.

45 La composición de polipropileno puede contener aditivos en una cantidad de hasta el 4% en peso.

Los aditivos se seleccionan preferentemente del grupo de modificadores y estabilizantes, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes de nucleación, nucleantes de espuma y pigmentos y combinaciones de los mismos. Específicamente, entre estos aditivos se incluyen antioxidantes primarios, tales como fenoles estéricamente impedidos y antioxidantes secundarios, tales como fosfitos, estabilizantes de UV, tales como aminas estéricamente impedidas, eliminadores de ácidos, pigmento, agentes de nucleación α , tales como 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-tert-butilfenil)fosfato sódico o agentes de nucleación β , tales como pimelato de calcio, agentes antiestáticos, tales como el monoestearato de glicerol, agentes de deslizamiento, tales como oleamida y nucleadores de espuma, tales como el talco.

55 Los aditivos pueden incluirse durante el procedimiento de polimerización o después de la polimerización, mediante mezcla en estado fundido.

Sin embargo, es preferente que los modificadores no disminuyan la temperatura de fusión de la composición.

60 Es particularmente preferente que la composición de polipropileno, según la presente invención, no contenga LDPE, reconocible por la ausencia de puntos de fusión por debajo de 135°C en DSC.

65 Un procedimiento de caracterización muy sensible y al mismo tiempo simple que se utiliza de forma habitual en la bibliografía científica es la cizalla oscilatoria de gran amplitud (LAOS). En este procedimiento se aplica una única frecuencia de excitación y se analiza la respuesta de par. La respuesta no lineal genera armónicos superiores mecánicos en (3, 5, 7...). El análisis de transformada de Fourier permite la recuperación de intensidades y fases.

Dado que la intensidad de los armónicos más elevados disminuye rápidamente, lo que puede conducir a valores muy bajos del 5º armónico y más elevados, la proporción de

$$LAOS - NLF(500\%) = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

5 en la que G'_1 - Coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 - Coeficiente de Fourier de tercer orden

10 con ambos coeficientes calculados a partir de una medición realizada a una deformación del 500%, proporciona la caracterización más fiable de la estructura polimérica.

Preferentemente, la composición de polipropileno, según la presente invención, tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133), como mínimo, de 1,0 g/10 min y un LAOS-NLF (500%), como mínimo, de 7,0 definido como

$$LAOS - NLF(500\%) = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

15 en la que G'_1 - Coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 - Coeficiente de Fourier de tercer orden

20 con los dos coeficientes calculados a partir de una medición realizada a una deformación del 500%.

Más preferentemente, la composición de polipropileno, según la presente invención, tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133), como mínimo, de 1,0 g/10 min y un LAOS-NLF (1000%), como mínimo, de 5,7 definido como

$$LAOS - NLF(1000\%) = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

25 en la que G'_1 - Coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 - Coeficiente de Fourier de tercer orden

30 con los dos coeficientes calculados a partir de una medición realizada a una deformación del 1.000%.

La resina base de polipropileno está presente en una cantidad, como mínimo, del 96% en peso, preferentemente, como mínimo, del 97% en peso y, de la manera más preferente, como mínimo, del 98% en peso con respecto a la composición total de polipropileno. Más preferentemente, la composición de polipropileno consiste en la resina base

35 de polipropileno y aditivos. Preferentemente, los aditivos se seleccionan entre antioxidantes, eliminadores de ácidos, estabilizantes de UV, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, agentes antiestáticos, pigmentos y combinaciones de los mismos.

La composición de polipropileno, según la presente, invención se caracteriza porque una estructura polimérica que es la principal responsable de los beneficios de la presente invención, particularmente por la naturaleza de las ramificaciones de cadena larga, que puede expresarse por el factor de endurecimiento por deformación que se define como

40

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

45 en la que

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

50 $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalla dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de deformación. La determinación de la envolvente viscoelástica lineal en la extensión $\eta_{LVE}^+(t)$, se basa en IRIS Rheo Hub 2008 que requiere del cálculo del espectro discreto de tiempo de relajación, a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los detalles sobre el procedimiento se pueden encontrar 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 del polímero. En segundo lugar, el factor de endurecimiento por deformación proporciona también información sobre el grado de ramificación.

La composición de polipropileno, según la presente invención tiene, preferentemente, un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 6,0 a 12,0, preferentemente de 6,3 a 11,0, más preferentemente, de 6,4 a 10,5 y, de la manera más preferente, de 6,5 a 10,0, cuando se mide a una velocidad de deformación de $3,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación Hencky de 2,5.

Además, la composición de polipropileno, según la presente invención, tiene preferentemente un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,6 a 8,0, preferentemente de 3,7 a 7,5, más preferentemente de 3,8 a 7,0 y, de la manera más preferente, de 3,9 a 6,5, cuando se mide a una velocidad de deformación de $1,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación Hencky de 2,0.

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

Otro procedimiento para caracterizar la estructura del polipropileno ramificado es la medición de Rheotens. El polipropileno ramificado muestra mayor resistencia en estado fundido con el aumento de la cizalla aplicada sobre el polímero, tal como durante la extrusión de la masa fundida. Esta propiedad es bien 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 filamento fundido se alarga por estiramiento con una aceleración definida. Se registra la fuerza de arrastre F en dependencia de la velocidad de estiramiento v . El procedimiento de ensayo se lleva a cabo a una temperatura de 23°C . En la parte experimental se dan detalles adicionales.

La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene preferentemente además una resistencia en estado fundido F_{30} de 31 a 60 cN, más preferentemente, de 32 a 50 cN y, de la manera más preferente, de 33 a 45 cN.

La extensibilidad en estado fundido v_{30} de la composición de polipropileno, según la presente invención, está preferentemente en el intervalo de 200 a 350 mm/s, más preferentemente en el intervalo de 215 a 300 mm/s y, de la manera más preferente, en el intervalo de 230 a 275 mm/s.

Ambas cantidades, la resistencia en estado fundido F_{30} y la extensibilidad en estado fundido v_{30} , se determinan a 200°C en el ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens, tal como se describe en la parte experimental.

La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene preferentemente además una resistencia en estado fundido F_{200} de 8 a 30 cN, más preferentemente, de 9 a 25 cN y, de la manera más preferente, de 15 a 23 cN.

La extensibilidad en estado fundido v_{200} está, preferentemente, en el intervalo de 220 a 370 mm/s, más preferentemente, en el intervalo de 240 a 320 mm/s y, de la manera más preferente, en el intervalo de 245 a 300 mm/s.

Ambas cantidades, la resistencia en estado fundido F_{200} y la extensibilidad en estado fundido v_{200} , se determinan a 200°C en el ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens, tal como se describe en la parte experimental.

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

Ahora, se ha descubierto que, sorprendentemente, se puede utilizar un procedimiento relativamente sencillo y económico para preparar la composición de polipropileno, según la presente invención.

La presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de una composición de polipropileno, por el que se mezcla un polipropileno intermedio derivado de catalizador asimétrico que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C , norma ISO 1133) de 0,5 a 2,5 g/10 min con peróxido y, como mínimo, un dieno lineal o ramificado conjugado o no conjugado a una temperatura de 20 a 90°C durante, como mínimo, 2 minutos para formar un material premezclado; y el material premezclado se mezcla en estado fundido en un dispositivo mezclador en estado fundido a una temperatura de cilindro en el intervalo de 180 a 300°C .

El, como mínimo, un dieno lineal o ramificado conjugado o no conjugado contiene, preferentemente, de 4 a 20 átomos de carbono, más preferentemente, de 4 a 10 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.

5 A menos que a continuación se indique explícitamente lo contrario, el término "dieno" designa un dieno, tal como los que se han definido anteriormente.

En el procedimiento, según la presente invención, habitualmente no se utilizan más de tres dienos diferentes, preferentemente se utiliza un dieno.

10 En el procedimiento, según la presente invención, el polipropileno intermedio derivado del catalizador asimétrico se mezcla, preferentemente, con de 0,3 a 1,0 partes en peso de peróxido (pp) por 100 partes en peso de polipropileno intermedio, más preferentemente en presencia de 0,4 a 0,7 partes en peso (pp) de peróxido por 100 partes en peso de polipropileno intermedio. Aún más preferentemente, el polipropileno intermedio derivado del catalizador
15 asimétrico se mezcla con de 0,3 a 1,0 partes en peso (pp) de carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) por 100 partes en peso de polipropileno intermedio y, de la manera más preferente, de 0,4 a 0,7 partes en peso (pp) de carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) por 100 partes en peso de polipropileno intermedio.

20 El carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) está disponible en el mercado como Trigonox® BPIC-C75 (Akzo Nobel, NL), solución al 75% en alcanos.

Aún más preferentemente, el polipropileno intermedio derivado del catalizador asimétrico se mezcla preferentemente con el dieno en una concentración de 0,3 a 2,0 partes en peso (pp) de dieno por 100 partes en peso de polipropileno intermedio y, de la manera más preferente, la composición de polipropileno se puede obtener mediante premezclado
25 en presencia de butadieno en una concentración de 0,3 a 2,0 partes en peso (pp) de butadieno por 100 partes en peso de polipropileno intermedio.

30 Debe entenderse que la adición del dieno y del peróxido se puede realizar de una vez en la etapa de premezcla o puede dividirse en dos adiciones, una primera adición en la etapa de premezcla y una segunda adición en la etapa de mezcla en estado fundido. Es preferente la adición completa del dieno y del peróxido en la etapa de premezcla.

Preferentemente, el dieno se añade y se mezcla en forma de una composición de "masterbatch" o mezcla madre.

35 Preferentemente, el polipropileno intermedio puede tener un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 0,5 a 1,5 g/10 min, más preferentemente, de 0,7 a 1,3 g/10 min.

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

40 El polipropileno intermedio se premezcla con el dieno y peróxido en un dispositivo mezclador de polvo, como un mezclador horizontal con agitador de palas. La premezcla se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 20 a 90°C, preferentemente se lleva a cabo a una temperatura del polvo de polímero de 25 a 80°C, de la manera más preferente, en el intervalo de 30 a 75°C. El tiempo de residencia del polímero en la etapa de premezcla es habitualmente, como mínimo, de 2 min, preferentemente, de 5 a 30 minutos, más preferentemente, de 8 a 20
45 minutos.

A continuación, el material premezclado se mezcla en estado fundido a una temperatura de cilindro de 180 a 300°C, preferentemente en un dispositivo mezclador en estado fundido continuo, tal como un extrusor de husillo único, un extrusor de doble husillo corrotatorio o un coamasador. La temperatura del cilindro está, preferentemente, en el
50 intervalo de 200 a 280°C.

Más preferentemente, el dispositivo mezclador en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de hilera y se mantiene un perfil de temperatura específico a lo largo del husillo del dispositivo mezclador en estado fundido, que tiene una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura
55 máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la hilera, definiéndose todas las temperaturas como temperaturas de cilindro y cumpliendo la siguiente relación: $T1 < T3 < T2$.

Preferentemente, la temperatura del cilindro T1 (en la zona de alimentación) está en el intervalo de 180 a 210°C. Preferentemente, la temperatura del cilindro T2 (en la zona de amasado) está en el intervalo de 280 a 300°C.
60 Preferentemente, la temperatura del cilindro T3 (en la zona de la hilera) está en el intervalo de 260 a 290°C.

Preferentemente, la velocidad del husillo del dispositivo mezclador en estado fundido se ajusta a un intervalo de 150 a 800 rotaciones por minuto (rpm).

65 Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa polimérica fundida resultante se granula en un granulador bajo agua o después de la solidificación de uno o más filamentos en un baño de agua en un granulador

de filamentos.

La presente invención se refiere, además, a una composición de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 1,0 a 5,0 g/10 min que comprende una resina base de polipropileno, pudiéndose obtener la resina base de polipropileno mediante

la producción de un polipropileno intermedio que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 0,5 a 2,5 g/10 min en presencia de un catalizador asimétrico;

la mezcla del polipropileno intermedio con peróxido y, como mínimo, un dieno a una temperatura de 20 a 90°C durante, como mínimo, 2 minutos para formar un material premezclado;

la mezcla en estado fundido del material premezclado en un dispositivo mezclador en estado fundido a una temperatura de cilindro en el intervalo de 180 a 300°C, por lo que el dispositivo mezclador en estado fundido es un dispositivo mezclador en estado fundido que incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de hilera, con lo que se mantiene una temperatura inicial de cilindro T1 en la zona de alimentación, se mantiene una temperatura de cilindro T2 en la zona de amasado y se mantiene una temperatura de cilindro de hilera T3 en la zona de hilera, con lo que las temperaturas T1, T2 y T3 del cilindro satisfacen la siguiente relación:

$$T1 < T3 < T2.$$

En un aspecto de la presente invención, la composición de polipropileno que comprende la resina base de polipropileno, que se puede obtener mediante el procedimiento descrito anteriormente, se caracteriza por un contenido de XHU inferior al 1,25% en peso y/o una resistencia en estado fundido F30, como mínimo, de 30 cN, determinada en el ensayo de Rheotens a 200°C y/o una extensibilidad en estado fundido v30, como mínimo, de 200 m/s, determinada en el ensayo de Rheotens a 200°C.

Preferentemente, la temperatura del cilindro T1 (en la zona de alimentación) está en el intervalo de 180 a 210°C. Preferentemente, la temperatura del cilindro T2 (en la zona de amasado) está en el intervalo de 280 a 300°C. Preferentemente, la temperatura del cilindro T3 (en la zona de la hilera) está en el intervalo de 260 a 290°C.

Preferentemente, la velocidad del husillo del dispositivo mezclador en estado fundido se ajusta a un intervalo de 150 a 800 rotaciones por minuto (rpm).

Preferentemente el, como mínimo, un dieno lineal o ramificado conjugado o no conjugado contiene de 4 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 10 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.

A menos que a continuación se indique explícitamente lo contrario, el término "dieno" designa un dieno, tal como los que se han definido anteriormente.

En el procedimiento, según la presente invención, habitualmente no se utilizan más de tres dienos diferentes, preferentemente se utiliza un dieno.

La composición de polipropileno, según la presente invención, se puede obtener preferentemente mediante la premezcla en presencia de 0,3 a 1,0 partes en peso de peróxido (pp) por 100 partes en peso de polipropileno intermedio, más preferentemente en presencia de 0,4 a 0,7 partes en peso (pp) de peróxido por 100 partes en peso de polipropileno intermedio. Aún más preferentemente, la composición de polipropileno, según la presente invención, se puede obtener mediante la premezcla en presencia de 0,3 a 1,0 partes en peso (pp) de carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) por 100 partes en peso de polipropileno intermedio y, de la manera más preferente, de 0,4 a 0,7 partes en peso (pp) de carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) por 100 partes en peso de polipropileno intermedio.

El carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) está disponible en el mercado como Trigonox® BPIC-C75 (Akzo Nobel, NL), solución al 75% en alcanos.

Aún más preferentemente, la composición de polipropileno se puede obtener en presencia de un dieno en una concentración de 0,3 a 2,0 partes en peso (pp) de dieno por 100 partes en peso de polipropileno intermedio y, de la manera más preferente, la composición de polipropileno se puede obtener mediante el premezclado en presencia de butadieno en una concentración de 0,3 a 2,0 partes en peso (pp) de butadieno por 100 partes en peso de polipropileno intermedio.

Debe entenderse que la adición del dieno y del peróxido se puede realizar de una vez en la etapa de premezcla o puede dividirse en dos adiciones, una primera adición en la etapa de premezcla y una segunda adición en la etapa de mezcla en estado fundido. Es preferente la adición completa del dieno y del peróxido en la etapa de premezcla.

Preferentemente, el dieno se añade y se mezcla en forma de una composición de "masterbatch" o mezcla madre.

El polipropileno intermedio se premezcla con el dieno y peróxido en un dispositivo mezclador de polvo, tal como un mezclador horizontal con agitador de palas. La premezcla se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 20 a 90°C, preferentemente, se lleva a cabo a una temperatura del polvo de polímero de 25 a 80°C, de la manera más preferente, en el intervalo de 30 a 75°C. El tiempo de residencia del polímero en la etapa de premezcla es habitualmente, como mínimo, de 2 min, preferentemente, de 5 a 30 minutos, más preferentemente, de 8 a 20 minutos.

Preferentemente, el polipropileno intermedio tiene una regioinversión 2-1 por encima del 0,1% molar, más preferentemente, por encima del 0,2% molar y, de la manera más preferente, por encima del 0,3% molar, cuando se mide mediante RMN de ^{13}C según la metodología descrita por J. C. Randall en "Polymer sequence determination ^{13}C NMR method", Academic Press 1977. El contenido de regioinversiones se calcula sobre la base de las concentraciones relativas de secuencias de metileno S(alfa, beta) + S(beta, beta). Se dan más detalles en la parte experimental. La regioinversión puede estar influenciada principalmente por la modificación del catalizador.

Preferentemente, el polipropileno intermedio tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 0,5 a 1,5 g/10 min, más preferentemente, de 0,7 a 1,3 g/10 min.

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

El polipropileno intermedio, según todas las realizaciones de la presente invención, se puede obtener preferentemente mediante un sistema catalizador que comprende un catalizador de metaloceno asimétrico. Según una realización específica, el sistema de catalizador tiene una porosidad inferior a 1,40 ml/g, más preferentemente menor que 1,30 ml/g y, de la manera más preferente, menor que 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.

El sistema catalizador puede comprender, además, como cocatalizador un activador, tal como se describe en el documento WO 03/051934, que se adjunta en la presente memoria descriptiva como referencia.

Un catalizador de metaloceno asimétrico, según 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 preferentemente, menos de 20 m²/g, todavía más preferentemente menos de 15 m²/g, aún menos de 10 m²/g y, de la manera más preferente, menos de 5 m²/g. La superficie, según la presente invención, se mide según la norma ISO 9277 (N2).

Es particularmente 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 ISO 9277 (N2) inferior a 5 m²/g.

Preferentemente, 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.

Más preferentemente, el catalizador asimétrico es un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un actínido o lantánido,

cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como ligando σ,

cada L es, independientemente, un ligando orgánico que coordina a M,

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 ó 3,

n es 0 ó 1,

q es 1, 2 ó 3,

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

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

Dicho catalizador asimétrico es, preferentemente, un catalizador de sitio único (SSC).

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

(a) un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, es decir un ciclopentadieno, o un derivado monofusionado, bifusionado o multifusionado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno que opcionalmente, tiene otros sustituyentes y/o uno o más átomos de heteroanillo de un Grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC); o

(b) un ligando acíclico, η^1 a η^4 , o η^6 , compuesto de átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede estar fusionado con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o tiene otros sustituyentes; o

c) un ligando cíclico σ , η^1 a η^4 , o η^6 , monodentado, bidentado o multidentado compuesto de sistemas de anillos monocíclicos, bicíclos o multicíclicos no sustituidos o sustituidos seleccionados a partir de 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.

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

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



en la que M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o 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 con M, en el que el ligando orgánico es un ligando cíclico orgánico insaturado, más preferentemente un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, es decir, un ciclopentadieno, o un derivado monofusionado, bifusionado o multifusionado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, que opcionalmente tiene otros sustituyentes y/o uno o más átomos de heteroanillo de un Grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC)

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 ó 3,

n es 0 ó 1,

q es 1, 2 ó 3,

m + q es igual a la valencia del metal y

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

Según una realización preferente, dicho compuesto catalizador asimétrico (I) es un grupo de compuestos conocidos como metallocenos. Dichos metallocenos tienen, como mínimo, un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2, que están enlazados al metal de forma η , por ejemplo, un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . Preferentemente, un metalloceno es un metal de transición del Grupo 4 a 6, más preferentemente zirconio, que contiene, como mínimo, un ligando η^5 .

Preferentemente, el compuesto catalizador asimétrico tiene una fórmula (II):



en la que

M es Zr, Hf o Ti, preferentemente Zr

5 cada X es, independientemente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,

cada Cp es, independientemente, un ligando insaturado que se coordina a M,

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

10 m es 2,

n es 0 ó 1, más preferentemente 1,

15 q es 1,2 ó 3, más preferentemente 2,

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

20 como mínimo, un ligando Cp, preferentemente ambos ligandos Cp, se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo y fluorenilo sustituido,

con la condición de que, en el caso de que ambos ligandos Cp se seleccionen del grupo indicado anteriormente, ambos ligandos Cp deben ser químicamente diferentes entre sí.

25 Preferentemente, el catalizador asimétrico tiene la fórmula (II) indicada anteriormente,

en la que

30 M es Zr,

cada X es Cl,

n es 1 y

35 q es 2.

Preferentemente, ambos ligandos Cp tienen residuos diferentes para obtener una estructura asimétrica.

40 Preferentemente, ambos ligandos Cp se seleccionan del grupo que comprende anillo de ciclopentadienilo sustituido, anillo de indenilo sustituido, anillo de tetrahidroindenilo sustituido y anillo de fluorenilo sustituido, en los que los ligandos de Cp difieren en los sustituyentes enlazados a los anillos.

45 Los uno o más sustituyentes enlazados a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo opcionales pueden seleccionarse 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 ó 4 heteroátomos en el resto del anillo, heteroarilo C_6-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , $-SiR''_3$, $-OSiR''_3$, $-SR''$, $-PR''_2$ y $-NR''_2$, en el que cada R'' es, independientemente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{20} , alquinilo C_2-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{12} o arilo C_6-C_{20} .

50 Más preferentemente, ambos ligandos Cp son restos indenilo en los que cada resto indenilo tiene uno o dos sustituyentes, tal como los que se han definido anteriormente. Más preferentemente, cada ligando Cp es un resto indenilo que tiene dos sustituyentes, tal como los que se han definido anteriormente, con la condición de que los sustituyentes se elijan de tal manera que ambos ligandos Cp son de estructura química diferente, es decir, ambos ligandos Cp difieren, como mínimo, en un sustituyente unido al resto indenilo, en particular difieren en el sustituyente unido al anillo de cinco miembros del resto indenilo.

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

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

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

De manera todavía más preferente, ambos Cp son restos indenilo en los que los restos indenilo comprenden en el anillo de cinco miembros del resto indenilo, más preferentemente en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis miembros del resto indenilo, más preferentemente en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco miembros se selecciona del grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialkiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, y el sustituyente adicional del anillo de seis miembros se selecciona del grupo que comprende un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como como fenilo o naftilo, preferentemente 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 indenilo de ambos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir los restos indenilo de ambos Cp comprenden diferentes sustituyentes. Es preferente, en particular que ambos Cp sean anillos de indenilo que comprendan dos sustituyentes cada uno y difieran en los sustituyentes unidos al anillo de cinco miembros 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-C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

En el caso de que ambos ligandos Cp del catalizador asimétrico, tal como los que se han definido anteriormente, en particular el caso de dos restos indenilo, estén enlazados con un miembro puente R, el miembro puente R se coloca normalmente en la posición 1. El miembro puente R puede contener uno o más átomos de puente seleccionados, por ejemplo, de C, Si y/o Ge, preferentemente de C y/o Si. Un puente preferente R es -Si(R')₂, en el que R' se selecciona independientemente entre uno o más de, por ejemplo, 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, preferentemente, alquilo C₁-C₆, tal como etilo o metilo, preferentemente metilo, y el arilo es preferentemente fenilo. El puente -Si(R')₂ es preferentemente, por ejemplo, -Si(alquiloC₁-C₆)₂-, -Si(fenilo)₂- o -Si(alquilo C₁-C₆)(fenilo)-, tal como -Si(Me)₂-.

En una realización preferente el catalizador asimétrico se define por 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 comprende 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 de Cp deben diferir químicamente entre sí y

R es un grupo puente definido por la fórmula (V)



en la que

Y es C, Si o Ge, y

R' es alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

Más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp se seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

Aún más preferentemente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en las que ambos Cp se

seleccionan del grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido con la condición de que ambos ligandos Cp difieren en los sustituyentes, es decir, los sustituyentes tal como los que se han definido anteriormente, enlazados a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo.

5 De manera aún más preferente, el catalizador asimétrico se define por la fórmula (IV), en la que ambos Cp son indenilo y ambos indenilo difieren en un sustituyente, es decir, en un sustituyente, tal como los que se han definido anteriormente, enlazado al anillo de cinco miembros del indenilo.

10 Es preferente en particular que el catalizador asimétrico sea un catalizador no soportado por sílice, tal como se ha definido anteriormente, en particular un catalizador de metalloceno, tal como los que se han 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-fenilindenil)]zirconio. Más preferentemente, dicho catalizador asimétrico no está soportado por sílice.

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

20 En una realización preferente, el sistema de 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 en su totalidad en la presente memoria descriptiva como referencia. Por lo tanto, en esta realización específica, el catalizador asimétrico está, preferentemente, en forma de partículas de catalizador sólido, obtenibles mediante un procedimiento que comprende las etapas de

25 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 catalíticos están presentes en las gotitas de la fase dispersa,
30 c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

Preferentemente se utiliza un disolvente, más preferentemente un disolvente orgánico, para formar dicha solución. De manera aún más preferente el disolvente orgánico se selecciona del grupo que comprende un alcano lineal, un alcano cíclico, un alqueno lineal, un alqueno cíclico, un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo que contiene halógeno.

Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferentemente 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, preferentemente perfluoroalcanos, alquenos o cicloalcanos C₃-C₃₀, más preferentemente, perfluoroalcanos, alquenos o cicloalcanos C₄-C₁₀, particularmente 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.

50 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 basado en hidrocarburos interrumpido opcionalmente con uno o más heteroátomos, preferentemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, tal como es conocido en la técnica. Como alternativa, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, mediante reacción de un precursor de surfactante con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con, como mínimo, 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, puede utilizarse cualquier procedimiento de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersas. 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/minuto, preferentemente, de 0,5 a 6°C/min y, de la manera más preferente, de 1°C a 5°C/min. Incluso más

preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferentemente más de 50°C en menos de 10 segundos, preferentemente menos de 6 segundos.

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

Además, la forma de partículas solidificadas tiene preferentemente una forma esférica, una distribución de tamaños de partículas predeterminada y un área superficial, tal como se ha mencionado anteriormente, preferentemente, de menos de 25 m²/g, aún más preferentemente, de menos de 20 m²/g, todavía más preferentemente, de menos de 15 m²/g, todavía más preferentemente, de menos de 10 m²/g y, de la manera más preferente, de menos de 5 m²/g, en las que dichas partículas se obtienen mediante el procedimiento descrito anteriormente.

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

Son preferentes como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos, si se desea, los aluminóxanos, en particular los alquilaluminóxanos C₁-C₁₀, especialmente el metilaluminóxano (MAO). Estos aluminóxanos se pueden utilizar como único cocatalizador o junto con otros cocatalizadores. De este modo, además de aluminóxanos o juntamente con los mismos, pueden utilizarse otros activadores de catalizadores que forman complejos catiónicos. Dichos activadores están disponibles en el mercado o se pueden preparar según la bibliografía de la técnica anterior.

Otros cocatalizadores de aluminóxano se describen, entre otros lugares, en el documento WO 94/28034. Estos son oligómeros lineales o cíclicos de hasta 40, preferentemente 3 a 20, unidades repetidas -(Al(R'')O)- (en las que R'' es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ (preferentemente metilo) o arilo C₆-C₁₈ o mezclas de los mismos).

La utilización y las cantidades de estos activadores están dentro de las habilidades de un experto en la materia. Como ejemplo, con los activadores de boro pueden utilizarse proporciones de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2, tal como 1:1, de metal de transición respecto al activador de boro. En el caso de aluminóxanos preferentes, tales como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, se puede elegir para proporcionar una relación molar de Al:metal de transición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10.000, adecuadamente de 5 a 8.000, preferentemente de 10 a 7.000, por ejemplo, de 100 a 4.000, tal como de 1.000 a 3.000. Normalmente, en el caso del catalizador sólido (heterogéneo), la proporción es preferentemente inferior a 500.

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

Cualquier componente adicional que deba contener la solución que comprende el compuesto organometálico de transición puede añadirse a dicha solución antes o, como alternativa, después de la etapa de dispersión.

Preferentemente, el polipropileno intermedio se puede obtener mediante un procedimiento de múltiples etapas.

Los procedimientos multietapa incluyen también reactores de masa/fase gaseosa, conocidos como reactores de fase gaseosa multizona para producir polímero de propileno multimodal. Un procedimiento multietapa preferente es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR[®]) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0887379 o en el documento WO 92/12182. Los polímeros multimodales se pueden producir según varios procedimientos que se describen, por ejemplo, en los documentos WO 92/12182, EP 0887379 y WO 97/22633. Un polipropileno multimodal utilizado para la preparación de la espuma de la presente invención se produce, preferentemente, en un procedimiento de múltiples etapas, tal como el que se describe en el documento WO 92/12182. Anteriormente, se ha conocido el producir un polipropileno multimodal, en particular bimodal, en dos o más reactores conectados en serie, es decir, en diferentes etapas (a) y (b). Según la presente tecnología, las etapas principales de polimerización se llevan a cabo, preferentemente, como una combinación de una polimerización en masa/polimerización en fase gaseosa. Las polimerizaciones en masa se realizan, preferentemente, en un denominado reactor de bucle. Con el fin de producir el polipropileno, según la presente invención, es preferente un modo flexible. Por esta razón, es preferente que el polipropileno intermedio se produzca en dos etapas principales de polimerización en una combinación de reactor de bucle/reactor en fase gaseosa. De manera opcional y preferente, el procedimiento puede comprender también una etapa de prepolimerización de una manera conocida en el sector y que puede preceder a la etapa de polimerización (a).

Preferentemente, el procedimiento es un procedimiento continuo.

Preferentemente, en el procedimiento para producir el polímero de propileno, tal como se ha definido anteriormente,

las condiciones para el reactor en masa de la etapa (a) pueden ser las siguientes: la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, 70 a 90°C, la presión está comprendida dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 30 bar y 60 bar, se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida en sí misma.

Posteriormente, la mezcla de reacción del reactor en masa (etapa a) se transfiere al reactor de fase gaseosa, es decir, a la etapa (b), con lo que las condiciones en la etapa (b) son, preferentemente, las siguientes: la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferentemente entre 60°C y 100°C, la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar y 35 bar, se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida en sí misma.

El tiempo de residencia puede variar en ambas zonas del reactor. En una realización del procedimiento para producir el polímero de propileno, el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, de bucle está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo, de 0,5 a 2 horas y el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa será generalmente de 1 a 8 horas.

Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor en masa, preferentemente en bucle, y/o como un modo condensado en el reactor en fase gaseosa.

El procedimiento de la presente tecnología o cualquiera de sus realizaciones permite medios altamente viables para producir y adaptar aún más la composición de polímero de propileno dentro de la presente tecnología, por ejemplo las propiedades de la composición polimérica pueden ajustarse o controlarse de una manera conocida, por ejemplo con uno o más de los siguientes parámetros de procedimiento: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de comonomero, alimentación de propileno, por ejemplo en el reactor de fase gaseosa, y el sistema catalítico, así como la división entre componentes.

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

La composición de polipropileno, según la presente invención incluye, preferentemente, una resina base de polipropileno que muestra una regioinversión de 2-1 por encima del 0,1% molar cuando se mide mediante RMN de ^{13}C según la metodología descrita por J. C. Randall en "Polymer sequence determination ^{13}C NMR method", Academic Press 1977. El contenido de regioinversiones se calcula sobre la base de las concentraciones relativas de secuencias de metileno S(alfa, beta) + S(beta, beta). Se dan más detalles en la parte experimental. La regioinversión puede estar influenciada, principalmente, por la modificación del catalizador.

En aún otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a una espuma que contiene el polipropileno, tal como el que se ha descrito anteriormente. Habitualmente, la espuma comprende, como mínimo, el 95% en peso de la composición de polipropileno de la presente invención, preferentemente está constituida por la composición de polipropileno de la presente invención.

La espumación puede conseguirse mediante agentes espumantes químicos y/o físicos. Las líneas de espuma apropiadas son estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en S. T. Lee (editores), Extrusion Foam Principles and Practice, CRC Press (2000).

Además, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la espuma, tal como se ha definido anteriormente, en el que una composición de polipropileno, tal como la descrita anteriormente, se somete a formación de espuma para conseguir una densidad de espuma de 40 a 600 kg/m³. En este procedimiento, se expande una masa fundida de la composición de polipropileno y un agente espumante gaseoso tal como butano, HFC o CO₂ mediante una caída de presión. Pueden aplicarse procedimientos de espumación continua, así como procedimientos discontinuos.

En un procedimiento de espumación continua, el polímero se funde y se carga con gas en una extrusora a presiones, normalmente, por encima de 20 bar antes de ser extruído a través de una hilera, en la que la caída de presión provoca la formación de una espuma. El mecanismo de espumación de polipropileno en la extrusión de espuma se explica, por ejemplo, en H. E. Naguib, C. B. Park, N. Reichelt, "Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams", Journal of Applied Polymer Science, 91, 2661-2668 (2004).

En un procedimiento de formación de espuma discontinua, los (micro)gránulos de polímero se cargan con agente espumante bajo presión y se calientan por debajo de la temperatura de fusión antes de que la presión en el autoclave se relaje repentinamente. El agente espumante disuelto forma burbujas y crea una estructura de espuma. Esta preparación de perlas de espuma discontinua se describe, por ejemplo, en el documento DE 3539352.

Ejemplos

1. Procedimientos

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 de polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg.

b) Temperatura de fusión y cristalización

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

c) Contenido de comonomero

Se utilizó la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de comonomero. La calibración se logró mediante la correlación con el contenido de comonomeros determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

El procedimiento de calibración, basado en los resultados obtenidos de la espectroscopía cuantitativa de RMN de ^{13}C , se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la bibliografía.

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

$$N = k_1 (A/R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonomero, R la absorbancia máxima definida como la altura de pico del pico de referencia y con k_1 y k_2 las constantes lineales obtenidas por calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). Se utilizó la absorbancia a 4324 cm^{-1} como la banda de referencia.

d) Factor de endurecimiento por deformación (SHF)

El factor de endurecimiento de deformación se define como

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

en la que

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalla dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de deformación. La determinación de la envolvente viscoelástica lineal en la extensión $\eta_{LVE}^+(t)$, utilizando IRIS RheoHub 2008 requiere del cálculo del espectro discreto de tiempo de relajación a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los datos lineales viscoelásticos (G' , $G''(\omega)$) se obtienen mediante mediciones de 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 H. H., "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28: 511519 (1989) que se incorpora como referencia en su totalidad.

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

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

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

La opción para el número máximo de modos, N , utilizados para la determinación del espectro de relajación discreta, se realiza utilizando la opción "óptima" de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio G_e se estableció en cero.

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

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

y cubriendo un intervalo deformaciones de Hencky

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

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

Se tuvo particular cuidado para la preparación de las muestras para el flujo extensional. Las muestras se prepararon mediante moldeo por compresión a 230°C seguido por enfriamiento lento a temperatura ambiente (no se utilizaron enfriamientos forzados de agua o aire). Este procedimiento permitió obtener muestras bien conformadas libres de tensiones residuales. La muestra se dejó durante algunos minutos a la temperatura de ensayo para asegurar la estabilidad térmica (temperatura establecida $\pm 0,1^\circ\text{C}$), antes de realizar las mediciones de flujo de extensión uniaxial.

e) Relación viscoelástica no lineal LAOS

La investigación del comportamiento no lineal viscoelástico bajo flujo de cizalla se realizó recurriendo a Cizalla Oscilatoria de Gran Amplitud. El procedimiento requiere la aplicación de una amplitud de deformación sinusoidal, γ_0 , impuesta a una frecuencia angular dada, ω , para un tiempo dado, t . Siempre que la deformación sinusoidal aplicada sea suficientemente elevada, se genera una respuesta no lineal. La tensión, σ es en este caso una función de la amplitud de deformación aplicada, el tiempo y la frecuencia angular. En estas condiciones, la respuesta de esfuerzo no lineal sigue siendo una función periódica; sin embargo, ya no puede expresarse por una sola senoide armónica. La tensión resultante de una respuesta viscoelástica no lineal [1-3] puede expresarse mediante una serie de Fourier, que incluye las contribuciones de armónicos más elevados:

$$\sigma(t, \omega, \gamma_0) = \gamma_0 \cdot \sum_n [G'_n(\omega, \gamma_0) \cdot \sin(n\omega t) + G''_n(\omega, \gamma_0) \cdot \cos(n\omega t)]$$

con σ respuesta a la tensión

t -tiempo

ω -frecuencia

γ_0 - amplitud de deformación

n - número de armónico

G'_n - coeficiente elástico de Fourier de orden n

G''_n - coeficiente viscoso de Fourier de orden n

La respuesta viscoelástica no lineal se analizó aplicando Cizalla Oscilatoria de Gran Amplitud (LAOS). Las mediciones de barrido de tiempo se llevaron a cabo en un reómetro RPA 2000 de Alpha Technologies junto con una hilera biconica estándar. Durante el transcurso de la medición, la cámara de ensayo se sella y se aplica una presión de aproximadamente 6 MPa. El ensayo LAOS se realiza aplicando una temperatura de 190°C, una frecuencia angular de 0,628 rad/s y una amplitud de deformación de 100 a 1000%, cuyo nivel afectará al resultado. Con el fin de asegurar que se alcanzan las condiciones de estado estacionario, la respuesta no lineal sólo se determina después de que se hayan completado, como mínimo, 20 ciclos por medición.

El factor no lineal de cizalla oscilatoria de gran amplitud a una deformación de $n\%$ (LAOS-NLF ($n\%$)) se define por:

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

en la que G'_1 - Coeficiente de Fourier de primer orden

G'_3 - Coeficiente de Fourier de tercer orden

siendo determinados ambos coeficientes a una deformación de $n\%$, estando el valor de n en el intervalo de 100 a

1000.

Más detalles sobre la medición se dan en

- 5 1. J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications"; editado por Van Nostrand Reinhold, Nueva York (1990)
2. S. Filipe, Non-linear Rheology of Polymer Melts, AIP Conference Proceedings 1152, págs. 168-174 (2009)
- 10 3. M. Wilhelm, *Macromol. Mat. Eng.* 287,83-105 (2002)
4. S. Filipe, K. Hofstadler, K. Klimke, A. T. Tran, Non-Linear Rheological Parameters for Characterisation of Molecular Structural Properties in Polyolefins, *Proceedings of Annual European Rheology Conference*, 135 (2010)
- 15 Incorporándose los documentos (1) a (4) en la presente memoria descriptiva como referencia.

f) Ensayo de Rheotens

El ensayo descrito en la presente memoria descriptiva sigue la norma ISO 16790: 2005.

- 20 El comportamiento de endurecimiento por deformación se determina por el procedimiento descrito en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, *Polymer Engineering y Science*, Vol. 36, páginas 925 a 935. El contenido del documento se incluye como referencia. 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 filamento en estado fundido se estira con una aceleración definida.
- 25

- 30 El experimento de Rheotens simula procedimientos industriales de hilado y extrusión. En principio, una masa fundida es prensada o extrudida a través de una hilera redonda y el filamento resultante se arrastra. La tensión sobre el material extruido se registra, en función de las propiedades de fusión y parámetros de medición (especialmente la relación entre la velocidad de salida y la velocidad de arrastre, de forma práctica, una medida para la proporción de extensión). Para los resultados presentados a continuación, los materiales se extruyeron con un extrusor de laboratorio HAAKE sistema PolyLab y una bomba de engranajes con hilera cilíndrica (L/D = 6,0/2,0 mm). La bomba de engranajes se preajustó a una velocidad de extrusión de filamentos de 5 mm/s, y la temperatura del fundido se fijó a 200°C. La longitud de la línea de hilado entre la hilera y las ruedas de Rheotens era de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de recogida de las ruedas de Rheotens se ajustó a la velocidad del filamento de polímero extruido (fuerza de tracción cero): A continuación, el experimento se inició aumentando lentamente la velocidad de recogida de las ruedas de Rheotens hasta que el filamento del polímero se rompe. La aceleración de las ruedas era lo suficientemente pequeña para que se midiera la fuerza de tracción en condiciones casi constantes. La aceleración del filamento fundido (2) es de 120 mm/s². Se hizo funcionar el Rheotens 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 de tensión de rotación) se toman como los valores de resistencia en estado fundido y de capacidad de estiramiento.
- 35
- 40

g) Regioinversión

- 45 Los espectros de RMN de ¹³C se adquirieron en un espectrómetro DPX-400 funcionando a 100,61 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120°C. Las muestras se disolvieron en 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ a 120°C con una concentración del 8% p/v. Cada espectro fue adquirido con un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre los impulsos y CPD (waltz) [omicron] para eliminar el acoplamiento ¹H-¹³C. Se almacenaron aproximadamente 3000 transitorios en 32K puntos de datos utilizando una ventana espectral de 6000 Hz.
- 50

h) Nivel de geles XHU

- 55 Se pesan aproximadamente 2 g del polímero (m_p) y se ponen en una malla de metal que se pesa (m_p + m). El polímero en la malla se extrae en un aparato soxhlet con xileno en ebullición durante 5 horas. El eluyente se reemplaza a continuación por xileno fresco y la ebullición continúa durante otra hora. Posteriormente, la malla se seca y se vuelve a pesar (m_{XHU} + m). La masa de insolubles en xileno en caliente m_m-m_{XHU+m} = m_{XHU} se pone en relación con el peso del polímero para obtener la fracción de insolubles en xileno m_{XHU}/m_p.
- 60

2. Composiciones:

- 65 Se produjo el producto intermedio I1 en una planta de Borstar PP comercial en un procedimiento de polimerización en dos etapas, comenzando en un reactor de prepolimerización de tanque agitado seguido por polimerización en un reactor de bucle en masa líquido, variando el peso molecular mediante la alimentación apropiada de hidrógeno. El catalizador utilizado en el procedimiento de polimerización era un catalizador de metaloceno, tal como el que se

describe en el ejemplo 1 del documento EP 1741725 A1. Las condiciones de reacción se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1 – Condiciones de reacción en la polimerización

resina		I1
Prepolimerización	Tiempo de residencia [h]	0,30
	Temperatura [°C]	25
Reactor de bucle	Temperatura [°C]	75
	Tiempo de residencia [h]	1,00
	MFR ₂ [g/10 min]	0,9
% molar de regiodefectos 2,1		0,4

Como base para los ejemplos comparativos, se utilizó un polvo de reactor I2 basado en un catalizador Ti de tipo Ziegler-Natta y utilizado normalmente para producir el homopolímero de PP comercial de grado BE50 (disponible en el mercado de Borealis Polyolefine GmbH, Austria) que tiene un MFR₂ de 0,3 g/10 min y no tiene regiodefectos 2,1.

Se sometieron ambos productos intermedios a una extrusión reactiva en presencia de butadieno y peróxido, tal como se describe a continuación. Tanto el butadieno como el peróxido se mezclaron previamente con el polvo de polímero antes de la etapa de mezcla en estado fundido en un mezclador horizontal con agitador de palas a una temperatura de 65°C, manteniendo un tiempo de residencia medio de 15 minutos. La premezcla se transfirió bajo atmósfera inerte a un extrusor de doble husillo corrotatorio del tipo Theyson TSK60 que tenía un diámetro de cilindro de 60 mm y una relación L/D de 48 equipado con un husillo de mezcla de elevada intensidad, que tenía tres zonas de amasado y una instalación de desgasificación de dos etapas. Se seleccionó un perfil de temperatura del fundido con temperatura inicial T1 = 240°C en la zona de alimentación, temperatura máxima T2 = 280°C en la última zona de amasado y una temperatura final T3 = 230°C en la zona de la hilera, definiéndose todas las temperaturas como de cilindro. La velocidad del husillo se ajustó a 350 rpm.

Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida polimérica resultante se granuló en un granulador bajo agua o después de la solidificación de uno o más filamentos en un baño de agua en un granulador de filamentos a una temperatura del agua de 40°C. Las condiciones de reacción y los parámetros reológicos se resumen en las tablas 2 (ejemplos de la presente invención) y 3 (ejemplos comparativos).

La extrusión reactiva se repitió modificando las condiciones.

Tabla 2- Parámetros de modificación reactiva y caracterización de los ejemplos de la presente invención.

		EI 1	EI 2	EI 3	EI 4
Reactantes y condiciones	Peróxido [% peso]***	0,550	0,675	0,800	0,675
	Butadieno [% peso]	1,40	1,00	1,10	0,80
	Velocidad de husillo [rpm]	350	350	350	400
	Producción [kg/h]	190	190	190	190
Propiedades finales	MFR ₂ [g/10 min]	1,8	1,8	2,0	1,9
	XHU [% peso]	0,17	0,14	0,24	0,16
	LAOS-NLF (500%) [-]	7,0	7,3	7,3	7,2
	LAOS-NLF (1000%) [-]	5,9	5,8	6,0	5,7
	SHF (3/2,5) [-]*	9,2	7,5	6,7	7,3
	SHF (1/2,0) [-]**	4,0	5,2	6,1	4,6
	Resistencia en fundido F30 [cN]	36	33	35	35
	Extensibilidad en fundido v30 [mm/s]	250	255	258	256
	Resistencia en fundido F200 [cN]	22	16	13	13
	Extensibilidad en fundido v200 [mm/s]	252	259	259	260

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

** factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación Hencky de 2,0.

*** Carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (No. CAS 2372-21-6) Trigonox® BPIC-C75 Akzo Nobel, NL)-solución al 75% en alcanos; la cantidad dada en la tabla 2 se refiere a la cantidad total de la solución (incluyendo los alcanos)

Tabla 3-Parámetros de modificación reactiva y caracterización de ejemplos comparativos y de la presente invención.

		EC 1	EI 5	EC 3	EC 4
Reactantes y condiciones	Peróxido [% peso] ^{***}	0,550	0,675	0,800	0,675
	Butadieno [% peso]	0,95	0,94	1,85	2,40
	Velocidad de husillo [rpm]	350	350	350	400
	Producción [kg/h]	190	190	190	190
Propiedades finales	MFR ₂ [g/10 min]	1,6	2,0	2,0	2,0
	XHU [% peso]	0,38	0,27	0,45	0,86
	LAOS-NLF (500%) [-]	6,6	6,4	6,6	6,9
	LAOS-NLF (1000%) [-]	5,6	5,6	5,9	6,0
	SHF (3/2,5) [-] [*]	5,6	5,9	5,7	6,2
	SHF (1/2,0) [-] ^{**}	3,5	3,6	3,8	3,4
	Resistencia en fundido F30 [cN]	36	35	34	32
	Extensibilidad en fundido v30 [mm/s]	243	247	247	252
	Resistencia en fundido F200 [cN]	14	10	11	14
	Extensibilidad en fundido v200 [mm/s]	244	248	249	252

* factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de $3,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación Hencky de 2,5.

** factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de $1,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación Hencky de 2,0.

*** Carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (CAS No, 2372-21-6) Trigonox® BPIC-C75 Akzo Nobel, NL)-solución al 75% en alcanos; la cantidad dada en la tabla 4 se refiere a la cantidad total de la solución (incluyendo los alcanos)

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende una resina base de polipropileno, teniendo la composición de polipropileno

- un contenido insoluble en xileno caliente (XHU) del 0,10% al 0,30%, con respecto al peso total de la composición de polipropileno, tal como se describe en la memoria descriptiva;

- un MFR (2,16 Kg, 230°C, norma ISO 1133) de 1,0 a 5,0 g/10 min;

- una resistencia en estado fundido F30, tal como se describe en la memoria descriptiva, como mínimo, de 30 cN, determinada en el ensayo Rheotens a 200°C; y

- una extensibilidad en estado fundido v30, tal como se describe en la memoria descriptiva, como mínimo, de 200 mm/s, determinada en el ensayo de Rheotens a 200°C;

en la que la composición de polipropileno no contiene LDPE.

2. Composición de polipropileno, según la reivindicación 1, que tiene un LAOS-NLF (500%), como mínimo, de 7,0, definida como

$$LAOS - NLF(500\%) = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

en la que G'_1 - Coeficiente de Fourier de primer orden

G'_3 - Coeficiente de Fourier de tercer orden

siendo los dos coeficientes calculados a partir de una medición realizada a una deformación del 500%.

3. Composición de polipropileno, según las reivindicaciones 1 a 2, en la que la resina base de polipropileno está presente en una cantidad, como mínimo, del 96%, con respecto a la composición de polipropileno total.

4. Composición de polipropileno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 6,0 a 12,0, cuando se mide a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5 y/o un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,6 a 8,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0.

5. Composición de polipropileno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, que tiene una resistencia en estado fundido F30 de 31 a 60 cN, determinada a 200°C en el ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens.

6. Composición de polipropileno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, que tiene una resistencia en estado fundido F200 de 8 a 30 cN, determinada a 200°C en el ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens.

7. Composición de polipropileno, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, que tiene una resistencia en estado fundido F200 de 15 a 23 cN, determinada a 200°C en el ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens.

8. Procedimiento para la producción de una composición de polipropileno, según la reivindicación 1,

por el que un polipropileno intermedio derivado de un catalizador asimétrico que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C, norma ISO 1133) de 0,5 a 2,5 g/10 min se mezcla con del 0,3% al 1,0% en peso de peróxido y de 0,3 a 2,0 partes en peso, por cien partes en peso del polipropileno intermedio, de un dieno a una temperatura de 20 a 90°C durante, como mínimo, 2 minutos para formar un material premezclado; y el material premezclado se mezcla en estado fundido en un dispositivo mezclador en estado fundido a una temperatura de cilindro en el intervalo de 180 a 300°C.

9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que el dispositivo mezclador en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de hilera, que tiene una temperatura inicial de cilindro 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 hilera, todas las temperaturas definidas como temperaturas de cilindro y satisfaciendo la siguiente relación: T1 < T3 < T2.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9 anteriores, en el que el procedimiento total no

implica reducción de viscosidad.

11. Espuma que comprende la composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores.

5

12. Utilización de la composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, para producir artículos espumados