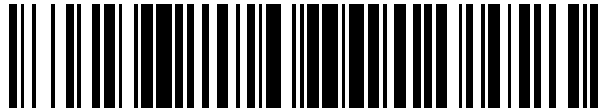


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 991**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2010 PCT/CZ2010/000134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12045288**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2010 E 10816363 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2625208**

54 Título: **Método de preparación de un polímero semicristalino nucleado**

30 Prioridad:

05.10.2010 CZ 20100722

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

21.01.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SKOUMAL, MIROSLAV;
POSPISIL, LADISLAV y
ZBORILOVÁ, PETRA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 696 991 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

Método de preparación de un polímero semicristalino nucleado

Campo de la invención

5 La invención se refiere al método de preparación de una poliolefina semicristalina nucleada mediante la polimerización por coordinación.

Estado de la técnica

10 Las poliolefinas, tal como el polipropileno, son polímeros semicristalinos caracterizados por una tenacidad relativamente baja. La adición de varias sustancias orgánicas o inorgánicas puede tener un efecto positivo en las propiedades de los materiales fabricados con las mismas. Los agentes de nucleación pertenecen al grupo de aditivos que son capaces de aumentar el número de centros de nucleación en el polímero cristalino, mejorando considerablemente de este modo sus propiedades mecánicas y ópticas.

15 Varias sales de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos son representantes característicos de agentes de nucleación, siendo el benzoato de sodio el nucleante más usado comúnmente. Además de este, el ácido cis-endo-biciclo(2,2,1)heptano-2,3-dicarboxílico o sus sales así como el 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o el hidroxibis[2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato] de aluminio pueden servir como ejemplos de sustancias comercialmente empleadas. Hay muchos otros agentes de nucleación descritos en patentes, véanse, por ejemplo, los documentos US 3 367 926, US 4 694 064 y US 3 852 237.

Asimismo, varios pigmentos y minerales tales como arcillas, silicatos, talco, grafito o nanotubos de carbono pueden exhibir la capacidad de nucleación en polímeros semicristalinos.

20 Los derivados de sorbitol representan un importante grupo de agentes de nucleación para poliolefinas semicristalinas tales como el polipropileno. Estos compuestos, que tienen una temperatura de fusión próxima a la del polipropileno, exhiben una buena capacidad de nucleación la cual conlleva, en el caso del polipropileno, no solo unas propiedades mecánicas mejoradas sino también un aumento de la transparencia a la luz visible. De los aditivos basados en sorbitol disponibles en el mercado, el 3,4-dimetil-benciliden-sorbitol o el bis(4-propilbenciliden)propil-sorbitol son los que se aplican más frecuentemente.

30 Las estructuras tales como el 1,3,5-tris(2,2-dimetilpropanamido)benzeno o la N,N',N"-tris(2-metilciclohexil)-1,2,3-propanotricarboxamida pertenecen al grupo más reciente de agentes clarificantes y de nucleación. Algunas patentes, tales como los documentos WO 2004/072168 A2 y EP 2 096 137 A1, describen también otras sustancias que pertenecen a este grupo. Cuando se comparan los agentes de nucleación basados en sorbitol, estos aditivos exhiben una capacidad de nucleación extremadamente elevada incluso a concentraciones inferiores al orden de magnitud (normalmente 10⁻²% p/p).

35 Todos los agentes de nucleación mencionados anteriormente contribuyen a la cristalización del polipropileno solamente en su forma α básica. Las sustancias que permiten la cristalización del polipropileno en su forma cristalina β representan un grupo separado entre los agentes de nucleación de tipo diferente al sorbitol altamente eficaces. Así, la N,N'-diciclohexilnaftaleno-2,6-dicarboxamida es un representante comercial normal de un agente de β -nucleación. Existen otros compuestos que permiten la β -nucleación del polipropileno. Estos se enumeran en las patentes EP 0 962 489 B1, EP 0 557 721 A2 y WO 03/102069 A1, respectivamente.

40 La tendencia a la nucleación de un agente viene determinada por una serie de factores, siendo los más importantes el tamaño y la forma específicos de las partículas primarias del nucleante. Así, la eliminación de aglomerados secundarios de las partículas primarias del nucleante es fundamental para el éxito del proceso de nucleación. Al mismo tiempo, es necesario evitar la formación de aglomerados del agente de nucleación durante su dispersión en la matriz polimérica.

45 Es necesaria una buena dispersión del aditivo en la matriz polimérica para conseguir la mejora deseada de las propiedades del material. En el caso de agentes de nucleación que se dosifican a niveles muy bajos (normalmente en un 0,01-1,00 % p/p) una buena dispersión es de particular importancia.

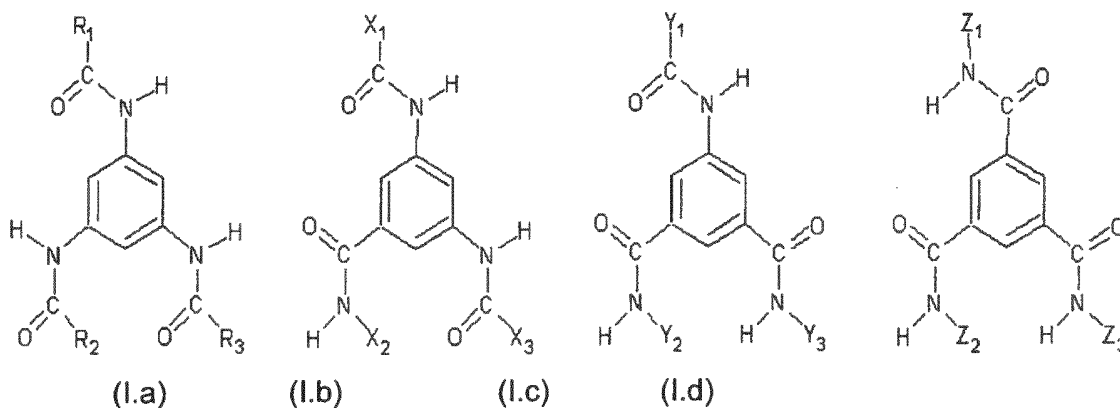
50 La mezcla en estado fundido en una extrusora es un método bien conocido y ampliamente usado para la introducción de los aditivos en el polímero. Sin embargo, es muy exigente desde el punto de vista técnico y de consumo energético. Para asegurar la homogeneidad, con frecuencia es necesaria una mezcla intensiva en una potente extrusora de doble tornillo. Frecuentemente se requiere dosificar el agente de nucleación en forma concentrada la cual se diluye posteriormente con el polímero principal para alcanzar el nivel de concentración deseado.

Objeto de la invención

Un objeto de la invención es eliminar tanto como sea posible las desventajas del planteamiento actual usado para la preparación de poliolefinas semicristalinas mediante mezcla en estado fundido en una extrusora. Se ha conseguido el objeto de la invención mediante la adición del agente de nucleación en forma de una suspensión o una solución en un disolvente no polar o en el compuesto de organoaluminio concentrado como componente del sistema catalítico usado para la polimerización de una α -olefina.

Desde el punto de vista de la disponibilidad, es ventajoso usar un nucleante de entre el grupo de compuestos inorgánicos tales como talco, CaO, MgO, TiO₂, sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), arcilla, grafito o nanotubos de carbono.

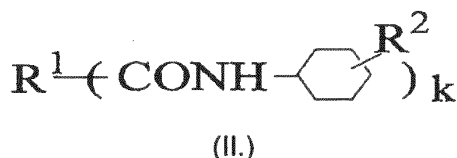
De los compuestos inorgánicos, las estructuras adecuadas se seleccionan entre el grupo de agentes de nucleación diferentes al sorbitol de fórmula general (I.a-d):



en la que R₁, R₂ y R₃, o X₁, X₂ y X₃, o Y₁, Y₂ e Y₃, o Z₁, Z₂ y Z₃ representan independientemente:

- alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- alqueno C₂-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- alquilo C₂-C₂₀ interrumpido por oxígeno o azufre;
- cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
- (cicloalquil C₃-C₁₂)-alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
- alquilo C₃-C₂₀ ramificado no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
- fenilo no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquil(C₁-C₂₀)amino, di(alquil(C₁-C₂₀)amino, hidroxilo y nitro);
- fenil-alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, fenilo, alcoxi C₁-C₂₀ e hidroxilo;
- bifenil-alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
- naftilo no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
- naftil-alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;

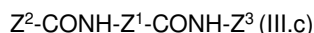
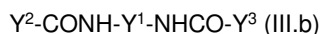
o de acuerdo con la fórmula general (II):



- en la que k es un número entero de 3 o 4;
- R¹ es un resto obtenido eliminando todos los grupos carboxilo del ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o del ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico;
- y los tres o cuatro grupos R² son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₀, lineal o ramificado,

o compuestos de fórmula general (III.a-c):





en la que X¹ o Y¹ o Z¹ representan independientemente:

- 5 alquilo C₂-C₂₀ lineal no sustituido;
 alqueno C₂-C₂₀ lineal no sustituido;
 cicloalquilo C₃-C₁₂;
 fenilo;
 bifenilo;
 naftilo;
 10 y X², X³ o Y², Y³ o Z², Z³ representan independientemente:

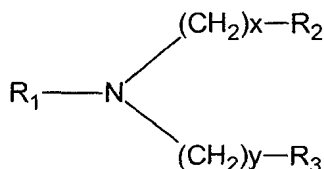
- 15 cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀ alifático, alquilo C₃-C₂₀ ramificado, alqueno C₂-C₂₀ alifático, alqueno C₃-C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂ y fenilo;
 fenilo no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀ alifático, alquilo C₃-C₂₀ ramificado, alqueno C₂-C₂₀ alifático, alqueno C₃-C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂ y fenilo;

Un disolvente de hidrocarburo no polar seleccionado entre el grupo que incluye propano licuado, propeno, butano, isómeros de pentano, hexano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y aceites minerales es adecuado para el procedimiento descrito por esta invención.

- 20 Con el fin de eliminar efectos negativos de los agentes de nucleación orgánicos sobre el proceso de polimerización, es recomendable seleccionar el componente de organoaluminio entre el grupo que incluye trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, yoduro de dietilaluminio, metilaluminoxano.

- 25 Desde el punto de vista industrial, es recomendable usar soluciones de compuestos de organoaluminio concentrados en lugar de un disolvente de hidrocarburo para la preparación de suspensiones y soluciones de agentes de nucleación que se van a dosificar como parte del sistema catalítico en el reactor de polimerización.

Para asegurar una buena dispersión de los agentes de nucleación inorgánicos y para eliminar la formación de aglomerados secundarios, agentes tensioactivos basados en aminas alifáticas terciarias de fórmula general:



- 30 en la que R₁ representa un alquilo C₁₂-C₂₂, unido directamente al nitrógeno -(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, o a través del grupo carbonilo -CO-(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, R₂ y R₃ representan -OH, -COOH, -CO-alquilo, mientras que x e y son números enteros de 2 a 5 independientes entre sí.

- 35 La concentración de la suspensión de agente de nucleación inorgánico en un disolvente de hidrocarburo no polar está normalmente en el intervalo de 0,01-0,50 g/ml.

La concentración recomendada de la sustancia tensioactiva usada para la dispersión de nucleantes inorgánicos está en el intervalo de 0,5-6,0 mg/ml.

Es recomendable usar un baño de ultrasonidos durante 10-240 minutos cuando se prepara la suspensión de agente de nucleación.

- 40 El intervalo de concentraciones adecuadas de los agentes de nucleación orgánicos en un disolvente de hidrocarburo no polar o en la solución de compuestos de organoaluminio concentrados es de 0,001-0,500 g/ml.

En el caso de la polimerización de una α-olefina en presencia de agentes de nucleación orgánicos la proporción en masa adecuada del agente de nucleación orgánico con respecto al compuesto de organoaluminio es de 0,1-3,0 g/g.

Ejemplos

De acuerdo con la invención, el proceso para preparar una poliolefina nucleada *in situ* se basa en la introducción de un agente de nucleación orgánico o inorgánico directamente en el reactor de polimerización en el que se llevará a cabo posteriormente la síntesis del polímero. El agente de nucleación, orgánico o inorgánico, se aplica en forma de una suspensión o de una solución preparada previamente a la polimerización. De este modo se asegura una buena dispersión de las partículas primarias del nucleante sin la formación de aglomerados secundarios. Al mismo tiempo, se elimina cualquier efecto potencialmente negativo del nucleante sobre el rendimiento del catalizador de polimerización. La síntesis de polímero puede proceder tanto en la suspensión de disolvente de hidrocarburo como en el monómero líquido o en la fase gaseosa, siendo preferente esta última. La temperatura y la presión de polimerización se seleccionan dependiendo del tipo del proceso y el catalizador, siendo el intervalo de temperaturas normalmente de 40-100 °C y el intervalo de presiones de 1,0-4,0 MPa.

Todas las poliolefinas semicristalinas que se pueden sintetizar mediante el uso de catalizadores de Ziegler-Natta basados en catalizadores de $TiCl_3$ molido o precipitado, catalizadores de $TiCl_4/MgCl_2$ ftalato, salicilato o diéter soportados, catalizadores de $TiCl_4/SiO_2$, $TiCl_4/Mg(OR)_2/SiO_2$ (R = alquilo) o $TiCl_4/MgCl_2/SiO_2$ soportados, catalizadores de Philips, catalizadores de metaloceno y catalizadores de "un solo sitio", se pueden nuclear aplicando el proceso *in situ*. No obstante, son preferentes los catalizadores de Ziegler-Natta de $TiCl_4/MgCl_2$ ftalato, salicilato o diéter soportados.

Como cocatalizador se pueden usar compuestos de organoaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y metilaluminoxano; aunque es preferente el trietilaluminio (TEA). La relación molar del cocatalizador de organoaluminio con respecto al contenido de catalizador de metal de transición dependerá del tipo de proceso y del sistema catalítico. Su valor para los catalizadores de Ziegler-Natta es de 20-800 mol/mol mientras que para los metalocenos y los catalizadores de "un solo sitio" varía de 100 a 50 000 dependiendo del tipo de cocatalizador.

En el caso de la homopolimerización del propileno o la copolimerización del propileno con un comonómero usando los catalizadores de Ziegler-Natta, es recomendable usar también un componente alcoxisilano a fin de aumentar la estereorregularidad. De los compuestos usados para este fin, los empleados con mayor frecuencia son el di-isopropil-di-metoxi-silano (DIPDMS), el di-isobutil-di-metoxi-silano (DIBDMS), el ciclohexilmetil-di-metoxi-silano (CHMDMS) y el dicitlopentil-di-metoxi-silano (DCPDMS). La relación molar del compuesto alcoxisilano con respecto al contenido de catalizador de metal de transición dependerá del tipo de proceso y del catalizador de Ziegler-Natta. Su valor es de 0-40 mol/mol.

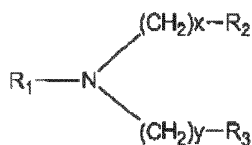
La categoría de polímeros adecuados para la nucleación *in situ* incluye homopolímeros de etileno y de propileno así como sus copolímeros mutuos, sus copolímeros y terpolímeros con α -olefinas superiores tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno e isopreno. El contenido mínimo de fase cristalina (en términos de insolubles en xileno frío) no obstante, debe ser de al menos un 70 % p/p, óptimamente de un 90 % p/p y superior. El contenido de comonómero en estos copolímeros o terpolímeros estadísticos nucleados *in situ* debe ser de un 0,1-15,0 % p/p, siendo el intervalo óptimo de un 0,2-6,0 % p/p. En el caso de copolímeros o terpolímeros secuenciales *in situ*, el contenido de copolímero (fase de caucho) en la matriz de homopolímero puede variar de un 5 a un 40 % p/p, siendo el intervalo óptimo de un 10-25 % p/p. La fase de caucho del copolímero debe contener un 30-70 % p/p de comonómero incorporado, óptimamente un 40-60 % p/p.

El proceso de nucleación *in situ* se ha ensayado en reactores de laboratorio discontinuos. No obstante, la técnica de introducir la suspensión o la solución del agente de nucleación en el reactor como uno de los componentes del catalizador es fácilmente aplicable a los procesos continuos y reactores industriales tales como el HSTR (Reactor de lecho horizontal agitado) o el CSTR (Reactor de tanque agitado continuo).

El modo de dosificación de la suspensión o la solución del agente de nucleación como uno de los componentes de la polimerización en el reactor es fácilmente aplicable a reactores industriales continuos en los que la polimerización en fase líquida se combina posteriormente con una polimerización en fase gaseosa.

A fin de asegurar una buena dispersión y una dosificación reproducible del agente de nucleación en el reactor, se preparó la suspensión de agentes de nucleación en un disolvente de hidrocarburo no polar. Los disolventes siguientes pueden servir como ejemplos: isómeros de pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano; ciclohexano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno e isómeros de los mismos. Asimismo, se pueden usar para tal fin gases licuados, tales como propano, propileno, butano, y también aceites minerales. Los disolventes preferentes son hexano, heptano y aceites minerales.

Una mejora adicional de la dispersión del agente de nucleación y de la eliminación de la formación de aglomerados secundarios se consigue mediante la adición de un agente tensioactivo basado en aminas alifáticas terciarias de fórmula general:



5 en la que R₁ representa un alquilo C₁₂-C₂₂, unido directamente al nitrógeno -(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, o a través del grupo carbonilo -CO-(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, R₂ y R₃ representan -OH, -COOH, -CO-alquilo, mientras que x e y son números enteros de 2 a 5 independientes entre sí. Como ejemplos característicos pueden servir la N,N-bis(2-hidroxietil)-alquil(C₁₄₋₁₆)amina o la N,N-bis(2-hidroxetil)-sebo-amina.

La aplicación de un baño de ultrasonidos (vaso de acero inoxidable equipado con una fuente de ultrasonidos y lleno de agua) es otra etapa importante para la dispersión del nucleante.

10 Con el fin de eliminar la influencia negativa de los agentes de nucleación orgánicos sobre el proceso de polimerización, se recomienda añadir un modificador del catalizador de organoaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, yoduro de dietilaluminio y metilaluminoxano. Sin embargo, es preferente el trietilaluminio como componente de organoaluminio.

15 Se pueden usar los concentrados de organoaluminio diluido en lugar de un disolvente de hidrocarburo no polar para preparar las suspensiones y soluciones de agentes de nucleación adecuadas para su dosificación en el reactor de polimerización como parte del sistema catalítico.

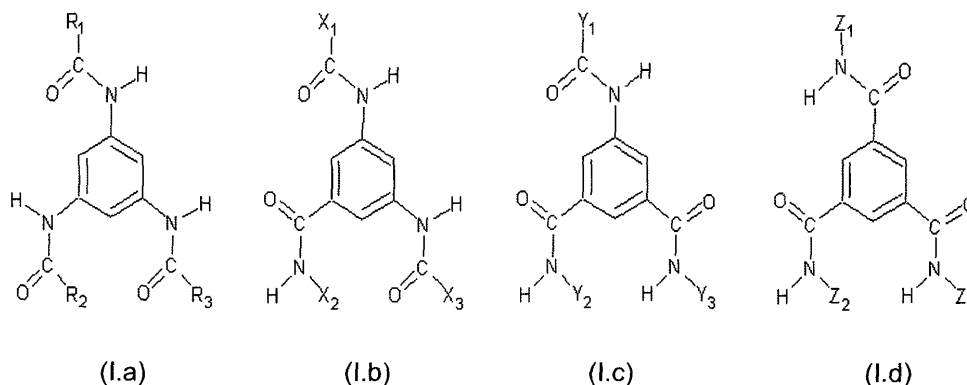
20 La concentración de la suspensión del agente de nucleación inorgánico en un disolvente de hidrocarburo en el intervalo de 0,01-0,50 g/ml se considera adecuada para la nucleación *in situ*. El intervalo de 0,15 a 0,35 g/ml, no obstante, es el óptimo. Si es necesario añadir el tensioactivo, entonces su concentración en la suspensión debe estar en el intervalo de 0,5-6,0 mg/ml, preferentemente en el intervalo de 2,0-4,0 mg/ml. La suspensión se debe exponer al tratamiento de ultrasonidos durante 10-240 minutos, siendo preferente la exposición de 20-60 minutos.

La concentración de la suspensión del agente de nucleación orgánico en disolvente de hidrocarburo en el intervalo de 0,001-0,500 g/ml se considera adecuada para la nucleación *in situ* de la poliolefina semicristalina, preferentemente en el intervalo de 0,05-0,15 g/ml.

25 Con el fin de reducir el riesgo debido a la influencia negativa de los agentes de nucleación orgánicos sobre el catalizador de polimerización, se recomienda mezclar el nucleante con el componente de organoaluminio en una relación nucleante/organoaluminio = 0,1-3,0, preferentemente de 0,3-1,5.

Son adecuados todos los tipos de agentes de nucleación inorgánicos para preparar un polímero semicristalino nucleado *in situ*, tales como CaO, MgO, TiO₂, sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), arcillas, grafito y nanotubos de carbono.

30 Como agentes de nucleación orgánicos, son adecuados los compuestos del grupo de nucleantes de tipo diferente al sorbitol (véase la fórmula I.a-d):

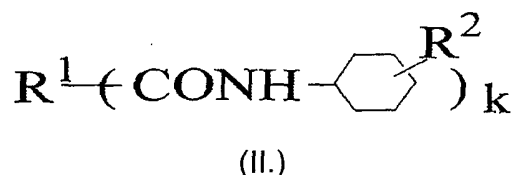


en la que R₁, R₂ y R₃, o X₁, X₂ y X₃, o Y₁, Y₂ y Y₃, o Z₁, Z₂ y Z₃ representan independientemente:

35 alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
 alqueno C₂-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo;
 alquilo C₂-C₂₀ interrumpido por oxígeno o azufre;

- 5 cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
 (cicloalquil C₃-C₁₂)-alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
 alquilo C₃-C₂₀ ramificado no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxil;
 fenilo no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀,
 5 alquil(C₁-C₂₀)amino, di(alquil(C₁-C₂₀))amino, hidroxil y nitro;
 fenil-alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀,
 cicloalquilo C₃-C₁₂, fenilo, alcoxi C₁-C₂₀ e hidroxil;
 bifenil-alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
 naftilo no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;
 10 naftil-alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀;

o de acuerdo con la fórmula general (II):



En la que k es un número entero de 3 o 4;

- 15 R¹ es un resto obtenido eliminando todos los grupos carboxilo del ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o del ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico;
 y los tres o cuatro grupos R² son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₀, lineal o ramificado;

o compuestos de fórmula general (III.a-c):

- 20 X²-NHCO-X¹-CONH-X³ (III.a)
 Y²-CONH-Y¹-NHCO-Y³ (III.b)
 Z²-CONH-Z¹-CONH-Z³ (III.c)

en la que X¹ o Y¹ o Z¹ representan independientemente:

- 25 alquilo C₂-C₂₀ lineal no sustituido;
 alqueno C₂-C₂₀ lineal no sustituido;
 cicloalquilo C₃-C₁₂;
 fenilo;
 bifenilo;
 naftilo;

y X², X³ o Y², Y³ o Z², Z³ representan independientemente:

- 30 cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀ alifático,
 alquilo C₃-C₂₀ ramificado, alqueno C₂-C₂₀ alifático, alqueno C₃-C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂ y fenilo;
 fenilo no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀ alifático, alquilo C₃-
 C₂₀ ramificado, alqueno C₂-C₂₀ alifático, alqueno C₃-C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂ y fenilo.

- 35 Los compuestos seleccionados entre el grupo que tiene las estructuras (Ia), (II), y (IIIa) son preferentes como agentes de nucleación para el proceso de preparación de un polímero semicristalino nucleado *in situ*. Los compuestos siguientes pueden servir como ejemplos: 1,3,5-tris(2,2-dimetilpropanamido)benzeno, N,N',N"-tris(metilciclohexil)-1,2,3-propano-tricarboxamida y N,N'-díciclohexilnaftaleno-2,6-dicarboxamida.

Se pueden usar agentes de nucleación tanto inorgánicos como orgánicos de forma separada o mezclados con uno o más agentes de nucleación inorgánicos u orgánicos adicionales.

- 40 En los ejemplos dados a continuación se seleccionó talco ultrafino con un tamaño de partícula promedio de 5,0 μm (denominado además componente 1A) como representante de los agentes de nucleación inorgánicos.

De los nucleantes orgánicos, se seleccionaron los agentes de α-nucleación de tipo diferente al sorbitol basados en el 1,3,5-tris(2,2-dimetilpropanamido)benzeno (denominado 1B) y la N,N',N"-tris(2-metilciclohexil)-1,2,3-propano-tricarboxamida (denominado 1C), respectivamente, para los ejemplos presentados a continuación.

El agente de β -nucleación para el polipropileno usado en los ejemplos se representó mediante la N,N'-diciclohexilnaftaleno-2,6-dicarboxamida (denominado además 1D).

Ejemplo de procedimiento de preparación de la suspensión 1:

5 En un vaso de vidrio cubierto equipado con un agitador magnético de teflón, se mezclaron 6 g del componente 1A con 60 ml de n-heptano y 0,15 ml del componente tensioactivo N,N-bis(2-hidroxietil)-alquil(C₁₄₋₁₆)amina o N,N-bis(2-hidroxetil)-sebo-amina. La mezcla se sometió después a ultrasonidos durante 30 minutos. En la etapa siguiente se burbujeó una corriente de nitrógeno puro a través de la solución a 80-90 °C hasta que se eliminaron por destilación al menos 20 ml o el 20 % del n-heptano. Tras enfriar, el vaso se cerró herméticamente a fin de evitar la contaminación de la suspensión con oxígeno y agua. De este modo se obtuvo la suspensión homogénea del
10 componente 1A que contenía una porción elevada de partículas primarias y un mínimo de aglomerados secundarios. La concentración del 1A en n-heptano era entonces de 0,15 g/ml mientras que la del agente tensioactivo era de 2,4 mg/ml.

Ejemplo de procedimiento de preparación de la suspensión 2:

15 En un vaso de vidrio cubierto, se mezclaron 20 g del componente 1A con 40 ml de n-heptano, 0,20 ml del componente tensioactivo N,N-bis(2-hidroxietil)-alquil(C₁₄₋₁₆)amina o N,N-bis(2-hidroxetil)-sebo-amina y 60 ml de aceite mineral. La mezcla se sometió después a ultrasonidos durante 60 minutos. En la etapa siguiente se burbujeó una corriente de nitrógeno puro a través de la mezcla a 80-90 °C hasta que se alcanzó un peso constante, es decir, hasta que se evaporaron todos los compuestos volátiles, principalmente el n-heptano. De este modo se obtuvo la suspensión homogénea del componente 1A en aceite mineral que contenía una porción elevada de partículas primarias y un mínimo de aglomerados secundarios. La concentración del 1A en aceite mineral era entonces de
20 0,33 g/ml mientras que la del agente tensioactivo era de 3,1 mg/ml.

Ejemplo de procedimiento de preparación de la suspensión 3:

25 En un vaso de vidrio cubierto, se mezclaron 3 g del componente 1B con 50 ml de n-heptano. En la etapa siguiente se burbujeó una corriente de nitrógeno puro a través de la mezcla a 80-90 °C hasta que se eliminaron por destilación 20 ml o al menos el 20 % del n-heptano. Tras enfriar, se añadieron en etapas 35 ml de una solución de trietilaluminio (TEA) en heptano (200 mg/ml) en una atmósfera protectora de nitrógeno y con agitación constante. Así pues, se consiguió la relación final 1B/TEA = 0,43 g/g. La reacción del TEA con el 1B va acompañada de un desprendimiento de gas y de calor. Después de alcanzar determinada temperatura se observa una disolución completa del 1A y se obtiene una solución transparente e incolora. Durante el enfriamiento, la opacidad de la solución aumenta
30 gradualmente debido a la reprecipitación del componente 1B modificado. Así pues, se obtiene la suspensión del componente 1B modificado con TEA recristalizado en heptano. La suspensión se concentra después eliminando por destilación una parte del n-heptano mediante burbujeo de nitrógeno puro a su través a 80-90 °C hasta alcanzar la concentración deseada de 0,10 mg/ml.

Ejemplo de procedimiento de preparación de la suspensión 4:

35 En un vaso de vidrio cubierto equipado con un agitador de teflón, se mezclaron 3 g del componente 1C con 20 ml de n-heptano. En la etapa siguiente se burbujeó una corriente de nitrógeno puro a través del sistema a 80-90 °C hasta que se eliminó al menos el 90 % del n-heptano. Tras enfriar, se añadieron en etapas 35 ml de una solución de trietilaluminio (TEA) en heptano (200 mg/ml) en una atmósfera protectora de nitrógeno y con agitación constante. Así pues, se consiguió la relación final 1C/TEA = 0,43 g/g. En este caso, la reacción con el TEA lleva a la disolución completa del 1C y la solución permanece transparente incluso después del enfriamiento. Por tanto, no es necesario concentrar la solución eliminando por destilación el n-heptano. La concentración final del 1C es entonces de
40 0,09 mg/ml. La solución homogénea así obtenida permite una dosificación exacta del 1C en el reactor de polimerización. La reprecipitación del 1C se produce cuando la solución entra en contacto con el aire o con algún compuesto polar.

45 Ejemplo de procedimiento de preparación de la suspensión 5:

El procedimiento es idéntico al descrito para la suspensión 3 con la excepción de que en lugar de 3 g del componente 1B se usa la misma cantidad del componente 1D.

A fin de comparar las propiedades mecánicas se prepararon las siguientes muestras de referencia:

1. Ejemplo de síntesis de un homopolímero de propileno

50 La síntesis del polipropileno se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable discontinuo de 50 l equipado con un agitador en espiral con motor eléctrico y embrague magnético. La presión de operación máxima era de 2,5 MPa, la

temperatura de hasta 100 °C. La polimerización de referencia se llevó a cabo a 2,2 MPa y 75 °C. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en la fase gaseosa.

5 Antes de cada polimerización el reactor se evacuó a 85 °C durante 30 minutos y posteriormente se presurizó siete veces con nitrógeno a 0,8-1,0 MPa. Tras el procedimiento de limpieza, el vaso se enfrió hasta la temperatura de muestreo del catalizador que se seleccionó para que fuera de 35 °C. Durante este periodo el reactor se limpió adicionalmente tres veces con nitrógeno.

Después de alcanzar la temperatura de muestreo, se apagó la agitación y se añadieron la solución de trietilaluminio (TEA) y la solución donadora externa de di-isobutil-di-metoxi-silano en n-heptano. Durante la operación de muestreo se protegió el espacio interno del reactor de la contaminación por aire mediante una corriente de nitrógeno.

10 Tras cerrarlo, se introdujeron en el reactor 300 mmol de hidrógeno y 2500 g de propileno de tal modo que los primeros 2000 g de propileno se añadieron inmediatamente mientras que los 500 g restantes se usaron para descargar el catalizador en el reactor.

15 Cuando se dosificaron todos los componentes y la temperatura se mantuvo constante a 35 °C, se introdujo la suspensión del catalizador $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ diéter en aceite mineral. La cantidad de catalizador usada para la polimerización era de 0,08 mmol-Ti, la relación molar donador externo DIBDMS/Ti = 1 y la relación molar TEA/Ti = 60.

Una vez introducido todo el catalizador, el reactor se calentó hasta alcanzar la temperatura y la presión de polimerización. Cuando se alcanzó el 95 % de la presión de polimerización, se inició la medición del tiempo de polimerización. El proceso se realizó en fase gaseosa y en lecho agitado mecánicamente.

20 Todas las operaciones, la puesta en marcha y la propia polimerización se controlaron y siguieron por ordenador. Una vez alcanzadas la temperatura y la presión de polimerización requeridas, se mantuvieron constantes estas condiciones durante la duración completa del experimento. La presión constante se mantuvo mediante dosificación continua de monómero propileno. La concentración constante de hidrógeno en la fase de vapor se mantuvo mediante dosificación continua del mismo simultáneamente con la corriente de monómero. Tras consumir la
25 cantidad de propileno definida (3 kg), se detuvo la corriente de monómero y el proceso de polimerización se inactivó introduciendo 100 mmol de oxígeno en el reactor. Posteriormente, el reactor se desgasificó y se presurizó tres veces a 0,8-1,0 MPa con nitrógeno.

30 Tras abrir el reactor, el polímero esponjoso se pesó y se secó a 70 °C durante dos horas. El homopolímero de propileno de referencia así obtenido exhibía un índice de fluidez de 6,0-8,0 g/10 min. El valor de solubles en xileno se encontró que era inferior a un 3,0 % p/p.

2. Ejemplo de síntesis de un copolímero estadístico de propileno-etileno

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los descritos para el homopolímero de PP. En este caso, sin embargo, el comonómero de etileno se dosificó continuamente junto con la corriente de hidrógeno. De forma análoga al caso del hidrógeno, la cantidad de etileno dosificada se controla mediante la tasa de
35 consumo del propileno a fin de mantener la concentración de etileno y de hidrógeno constantes durante todo el proceso de polimerización.

Se seleccionaron las cantidades iniciales de hidrógeno y etileno de modo que permitieran la síntesis de un copolímero estadístico con un índice de fluidez en el intervalo de 0,15-0,25 g/10 min y un contenido de etileno del 3,0-4,0 % p/p. Estos parámetros se corresponden con el material adecuado para la fabricación de un tubo
40 piezométrico.

3. Ejemplo de síntesis de un copolímero secuencial de propileno-etileno

La síntesis de un copolímero secuencial se efectuó en dos etapas. En la primera etapa, la homopolimerización del propileno tuvo lugar en las mismas condiciones que las aplicadas durante la preparación de la muestra de homopolímero de PP de referencia. La relación molar TEA/DIBDMS/Ti era 50/5/1. La concentración de hidrógeno se estableció para conseguir un índice de fluidez de la matriz de homopolímero igual a 9-11 g/10 min.
45

Tras obtener 2,6 kg de homopolímero de PP el reactor se despresurizó hasta una presión próxima a la atmosférica. Cuando la temperatura bajó hasta 66 °C se introdujo en el reactor una cantidad definida de propileno, etileno e hidrógeno a una presión de 2,2 MPa en la relación necesaria para la síntesis del copolímero estadístico con aproximadamente un 50 % de etileno. La copolimerización se efectuó hasta que el consumo de etileno se correspondió con un 10-12 % p/p del etileno global incorporado en el copolímero secuencial, es decir, hasta un 20-24 % p/p del contenido de etileno en el copolímero estadístico presente en el polímero resultante. La concentración
50

de hidrógeno se seleccionó de modo que permitiera que el índice de fluidez del copolímero secuencial resultante estuviera en el intervalo de 3,0-4,0 g/10 min. El rendimiento de polimerización fue de 3,6 kg. Estos materiales son particularmente adecuados para aplicaciones para automóvil.

Se obtuvieron muestras de poliolefinas nucleadas *in situ* usando diferentes nucleantes del modo siguiente:

5 **Ejemplo de síntesis *in situ* 1:**

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el TEA se muestrearon en el reactor a 35 °C. Por último, se introdujo el componente 1A en forma de suspensión 1. La cantidad de suspensión 1 se correspondió con la necesaria para obtener 3 kg de PP esponjoso nucleado con 1A a un nivel de un 0,4 % p/p. La relación molar TEA/DIBDMS/Ti era 60/1/1. La polimerización finalizó después de alcanzar el consumo de propileno predefinido.

15 **Ejemplo de síntesis *in situ* 2:**

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el TEA se muestrearon en el reactor a 35 °C. Por último, se introdujo el componente 1A en forma de suspensión 2. La cantidad de suspensión 2 se correspondió con la necesaria para obtener 3 kg de PP esponjoso nucleado con 1A a un nivel de un 0,4 % p/p. La relación molar TEA/DIBDMS/Ti era 60/1/1. La polimerización finalizó después de alcanzar el consumo de propileno predefinido.

20 **Ejemplo de síntesis *in situ* 3:**

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el TEA se muestrearon en el reactor a 35 °C. Por último, se introdujo el componente 1B en forma de suspensión 3. La cantidad de suspensión 3 se correspondió con la necesaria para obtener 3 kg de PP esponjoso nucleado con 1B a un nivel de un 0,03 % p/p. La relación molar TEA/DIBDMS/Ti era 60/1/1. La polimerización finalizó después de alcanzar el consumo de propileno predefinido.

25 **Ejemplo de síntesis *in situ* 4:**

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el 1C en forma de suspensión 4 se muestrearon en el reactor a 35 °C. La cantidad de suspensión 4 se correspondió con la necesaria para obtener 3 kg de PP esponjoso nucleado con 1C a un nivel de un 0,1 % p/p. En este caso, no era necesario añadir el cocatalizador de trietilaluminio (TEA) ya que la activación del catalizador se efectuó por la presencia de la suspensión 4 sola que ya contenía el TEA. La relación DIBDMS/Ti era igual a 1. La polimerización finalizó después de alcanzar el consumo de propileno predefinido.

30 **Ejemplo de síntesis *in situ* 5:**

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el TEA se muestrearon en el reactor a 35 °C. Por último, se introdujo el componente 1D en forma de suspensión 5. La cantidad de suspensión 5 se correspondió con la necesaria para obtener 3 kg de PP esponjoso nucleado con 1D a un nivel de un 0,03 % p/p. Fue posible reducir la relación TEA/DIBDMS/Ti a 20/1/1 ya que la suspensión 5 contenía TEA adicional. La polimerización finalizó después de alcanzar el consumo de propileno predefinido.

35 **Ejemplo de síntesis *in situ* 6:**

El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero estadístico de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el TEA se muestrearon en el reactor a 35 °C. Por último, se introdujo el componente 1D en forma de suspensión 5. La cantidad de suspensión 5 se correspondió con la necesaria para obtener 3 kg de PP esponjoso nucleado con 1D a un nivel de un 0,03 % p/p. Fue posible reducir la relación TEA/DIBDMS/Ti a 20/1/1 ya que la suspensión 5 contenía TEA adicional. La relación DIBDMS/Ti era igual a 5/1.

40 **Ejemplo de síntesis *in situ* 7:**

45 El procedimiento básico y las condiciones de polimerización eran idénticos a los aplicados a la síntesis del polímero secuencial de referencia. El donador externo (DIBDMS) y el componente 1C en forma de suspensión 4 se muestrearon en el reactor a 35 °C. La cantidad de suspensión 4 se correspondió con la necesaria para obtener 3,6 kg de copolímero secuencial nucleado con 1C a un nivel de un 0,1 % p/p. Fue posible reducir la relación

TEA/DIBDMS/Ti a 20/1/1 ya que la suspensión 4 contenía TEA adicional. En este caso, no era necesario añadir el cocatalizador de trietilaluminio (TEA) ya que la activación del catalizador se efectuó por la presencia de la suspensión 4 sola que ya contenía el TEA. La relación DIBDMS/Ti era igual a 5/1.

Se usaron los siguientes métodos analíticos para examinar la influencia de la nucleación *in situ* sobre las propiedades del material:

Se determinaron las propiedades estructurales básicas tanto para la muestra de referencia como para el polímero esponjoso nucleado *in situ*. El índice de fluidez en masa fundida (MFR) del polímero se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133:1991 a 230 °C y una carga de 21,16 N. La densidad aparente (BD) del polímero esponjoso se determinó de acuerdo con la norma ISO 60:1977. La porción de polímero soluble en xileno frío (XS) se determinó de acuerdo con la norma ISO 6427:1992 (Anexo B).

Las muestras esponjosas se granularon en una extrusora Brabender PLE 651 de un solo tornillo (D = 19 mm, L/D = 30) a 220 °C y 70 r.p.m. Antes de la granulación, el polímero esponjoso se estabilizó con un 0,2 % p/p de Irganox B225. Las muestras de ensayo se prepararon a partir de los gránulos usando una máquina de moldeo por inyección 320C Arburg Allrounder. Las condiciones del moldeo por inyección se establecieron de acuerdo con la norma ISO 1873-2:1997. Las muestras de ensayo se acondicionaron a 23 °C durante 7 días.

El tiempo máximo de cristalización se determinó aplicando el método de cristalización isotérmica en un instrumento DSC 7 de Perkin-Elmer. Se colocó una muestra de 5-10 mg (gránulos) en una bandeja de aluminio y se calentó desde 50 °C hasta 210 °C. La muestra se mantuvo a esta temperatura durante 8 minutos. El material fundido se enfrió después a la temperatura de cristalización (129 °C) a una velocidad de 80 °C/min. Cuando se alcanzó la temperatura de cristalización, se inició la medición del tiempo necesario para alcanzar el máximo del pico de cristalización.

La medición mediante DSC de la 1ª fusión, la cristalización y la 2ª fusión se efectuó en un calorímetro de DSC Q 100 de TA Instruments. Se calentó una muestra de 5-10 mg en un intervalo de temperaturas de 50-200 °C. Después de alcanzar 200 °C, la muestra se mantuvo a esta temperatura durante 8 minutos y después se enfrió hasta 50 °C a la misma velocidad. Inmediatamente después de esto, se llevó a cabo el segundo ciclo de fusión en el mismo intervalo de temperaturas.

Se determinó la fracción de forma cristalina β del polipropileno basándose en las mediciones de la 2ª fusión. La fracción de forma cristalina β en la muestra se calculó después a partir de las entalpías de fusión de la fase α y la fase β de acuerdo con la fórmula (1):

$$\beta(\%) = \frac{dH_m(\beta)}{dH_m(\alpha) + dH_m(\beta)} \cdot 100 \quad (1)$$

La opacidad de los materiales poliméricos se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1003-00 usando placas de 100 x 100 x 1 mm moldeadas por inyección.

Se midió la resistencia al impacto con entalla y Charpy a 23 °C de acuerdo con la norma ISO 179 en un instrumento 5102 Zwick. La determinación de las propiedades tensiles y el módulo de elasticidad en tensión se llevó a cabo de acuerdo con la norma ISO 178. El límite elástico y la elongación en el límite se midieron en un instrumento Instron 4466 mientras que los módulos de elasticidad en tensión y en flexión se obtuvieron en un Instron 4302.

Discusión de los resultados:

De esto se deduce que la aplicación de los agentes de nucleación (1A-1D) en forma de una suspensión en un disolvente de hidrocarburo (Suspensión 1-5) modificados mediante la adición de un compuesto antiestático u organometálico no tiene un efecto significativo sobre los parámetros estructurales y morfológicos resultantes, tales como el MFR, la BD y los XS del polímero así preparado. La determinación del tiempo máximo de cristalización muestra que la modificación de los agentes de nucleación y su aplicación en la polimerización no tenían efecto sobre su capacidad de nucleación del polipropileno. Asimismo, muestra que este procedimiento permite llevar a cabo la nucleación directamente en el reactor obteniendo de este modo un polipropileno con un módulo elástico en tensión y en flexión considerablemente más elevado que el de la referencia, es decir, el material no nucleado. Lógicamente, la tenacidad de este material disminuye entonces al aumentar la resistencia. Esto se concluye de los resultados de las mediciones de la resistencia al impacto Charpy a 23 °C. Los valores del límite elástico y de la elongación en el límite son comparables en la mayoría de los casos con los de la muestra de referencia. La diferencia se observa solamente en la Muestra 5 en la que el polipropileno nucleado *in situ* se nucleó con el componente 1D (agente de β -nucleación basado en la N,N'-diciclohexilnaftaleno-2,6-dicarboxamida). La medición mediante DSC de la segunda

fusión mostraba que la Muestra 5 contenía aproximadamente un 83 % de la fase β (véase la Figura 1). Esto muestra claramente que la aplicación de un agente de nucleación modificado en la polimerización no tenía un efecto negativo sobre su capacidad de β -nucleación.

5 Las mismas conclusiones se pueden extraer en el caso del copolímero estadístico de etileno-propileno β -nucleado *in situ* (Muestra 6 de la Tabla 2). Las mediciones mediante DSC de la segunda fusión revelaron que del número total de segmentos de polipropileno capaces de cristalizar, el 67 % estaba presente en la forma β (véase la Figura 2).

10 En el caso de la Muestra 3, una porción se granuló mediante un procedimiento convencional y posteriormente se usó para preparar muestras moldeadas por inyección para las mediciones de las propiedades mecánicas, mientras que la segunda porción se usó directamente para el moldeo por inyección. El polímero esponjoso se estabilizó mediante la adición de un 0,2 % p/p de Irganox B 225 antes del moldeo por inyección. La medición posterior de las propiedades mecánicas mostraba valores comparables para ambos materiales. Esto indica que se conseguía una buena dispersión del nucleante en el polímero esponjoso sin conllevar la etapa de granulación. Los resultados de las mediciones de opacidad muestran que el uso de los componentes modificados 1B y 1C en la polimerización no influía en la capacidad de estos nucleantes para reducir la opacidad, aumentando así la transparencia del polipropileno.

15 Los resultados de la Tabla 3 representan una comparación de las propiedades del copolímero secuencial de propileno-etileno nucleado *in situ* (componente 1D modificado con TEA) con la muestra de referencia no nucleada. Los resultados indican que, también en este caso, la aplicación de un agente de nucleación en el reactor de polimerización como componente del sistema catalítico permite obtener un material que exhibe un módulo de elasticidad en tensión y en flexión más elevado conservando la tenacidad del material comparable a la de la muestra de referencia no nucleada.

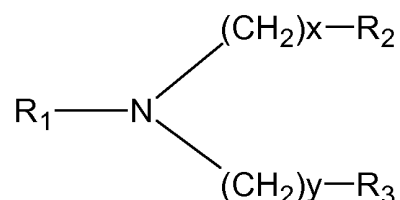
Aplicabilidad industrial

25 Este procedimiento recientemente desarrollado se puede usar en plantas de producción tanto continua como discontinua usando un equipo industrial HSBR (reactores de lecho horizontal agitado de la empresa Ineos que emplea el proceso Innovene®) o CSTR (reactores de tanque agitado continuo de la empresa Dow Chemical que emplea el proceso Unipol® o el proceso Novolen® utilizado por Lummus Novolen Technology). Se puede emplear también en reactores industriales continuos combinando la polimerización en fase líquida seguida de la polimerización en fase gaseosa, tal como el proceso Spheripol® de Lyondell-Basell o el Borstar® de Borealis.

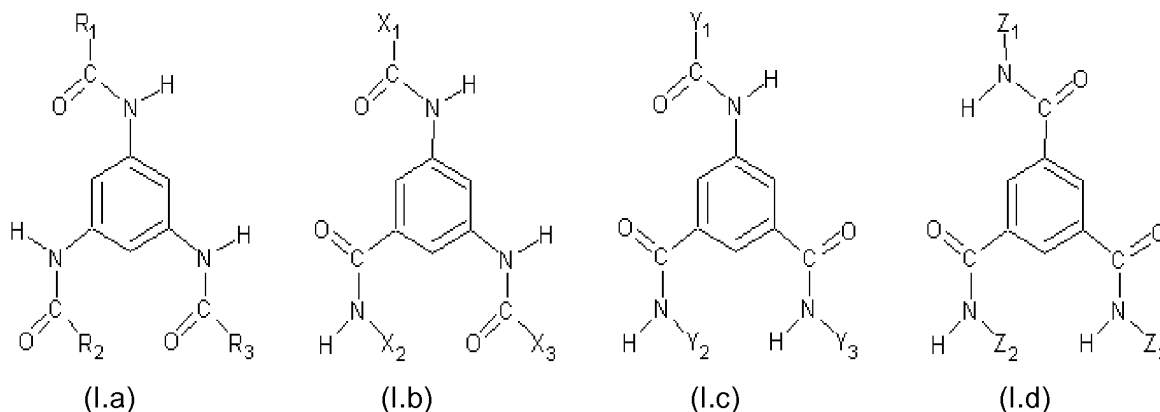
30 El método de nucleación *in situ* recientemente desarrollado es particularmente adecuado para aquellos procesos industriales que no implican la etapa de aditivación y granulación en el productor del polímero, tal como Spherilene® de Lyondell-Basell en el que la dispersión homogénea del agente de nucleación en el polímero esponjoso resultante sería problemática.

REIVINDICACIONES

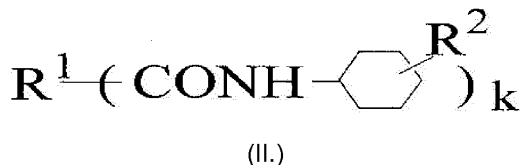
1. Un método de preparación de una poliolefina semicristalina nucleada mediante polimerización por coordinación de una α -olefina, en el que un agente de nucleación inorgánico es tratado con un agente tensioactivo basado en aminas alifáticas terciarias de fórmula general:



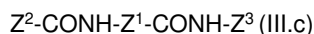
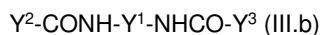
5 en la que R₁ representa un alquilo C₁₂-C₂₂, unido directamente al nitrógeno -(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, o a través del grupo carbonilo -CO-(CH₂)₁₁₋₂₁-CH₃, R₂ y R₃ representan -OH, -COOH, -CO-alquilo, mientras que x e y son números enteros de 2 a 5 independientes entre sí, o un agente de nucleación orgánico es modificado con un organoaluminio y dosificado a un reactor de polimerización como componente del sistema catalítico para la polimerización de una α -olefina en forma de una suspensión en un disolvente de hidrocarburo no polar o en forma de una suspensión o una solución en un organoaluminio concentrado, en el que un agente de nucleación es una sustancia inorgánica seleccionada entre un grupo que incluye talco, CaO, MgO, TiO₂, sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃), arcilla, grafito y nanotubos de carbono, y en el que un agente de nucleación orgánico es de tipo diferente al sorbitol seleccionado entre un grupo de compuestos de fórmula general (I.a-d):



20 en la que R₁, R₂ y R₃, o X₁, X₂ y X₃, o Y₁, Y₂ e Y₃, o Z₁, Z₂ y Z₃ representan independientemente: alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo; alqueno C₂-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo; alquilo C₂-C₂₀ interrumpido por oxígeno o azufre; cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀; (cicloalquil C₃-C₁₂)-alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀; alquilo C₃-C₂₀ ramificado no sustituido o sustituido con uno o más grupos hidroxilo; fenilo no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquil(C₁-C₂₀)amino, di(alquil(C₁-C₂₀))amino, hidroxilo y nitro; fenil-alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, fenilo, alcoxi C₁-C₂₀ e hidroxilo; bifenil-alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀; naftilo no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀; naftil-alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₂₀, o de acuerdo con la fórmula general (II.):



30 en la que k es un número entero de 3 o 4; R¹ es un resto obtenido eliminando todos los grupos carboxilo del ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o del ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico; y los tres o cuatro grupos R² son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₀, lineal o ramificado, o compuestos de fórmula general (III.a-c):



- 5 en la que X¹ o Y¹ o Z¹ representan independientemente: alquilo C₂-C₂₀ lineal no sustituido; alquenilo C₂-C₂₀ lineal no sustituido; cicloalquilo C₃-C₁₂; fenilo; bifenilo; naftilo y X², X³ o Y², Y³ o Z², Z³ representan independientemente: cicloalquilo C₃-C₁₂ no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀ alifático, alquilo C₃-C₂₀ ramificado, alquenilo C₂-C₂₀ alifático, alquenilo C₃-C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂ y fenilo; fenilo no sustituido o sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C₁-C₂₀ alifático, alquilo C₃-C₂₀ ramificado, alquenilo C₂-C₂₀ alifático, alquenilo C₃-C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂ y fenilo.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el nucleante orgánico es de tipo diferente al sorbitol que tiene una estructura 1,3,5-tris(2,2-dimetilpropanamido)benzeno, N,N',N"-tris(2-metilciclohexil)-1,2,3-propano-tricarboxamida o N,N'-díciclohexilnaftaleno-2,6-dicarboxamida.
- 15 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente de hidrocarburo no polar para dosificar el agente de nucleación en el reactor se selecciona entre el grupo que incluye propano licuado, propeno, butano, isómeros de pentano, hexano, octano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y aceites minerales.
- 20 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de nucleación orgánico es modificado por la adición de un compuesto de organoaluminio seleccionado entre el grupo que incluye trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, triocilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, yoduro de dietilaluminio y metilaluminoxano.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de agente de nucleación inorgánico en el disolvente de hidrocarburo no polar para su dosificación en el reactor está en el intervalo de 0,01-0,50 g/ml.
- 25 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de agente tensioactivo usado para la dispersión de los agentes de nucleación inorgánicos en el disolvente de hidrocarburo no polar para su dosificación en el reactor está en el intervalo de 0,5-6,0 mg/ml.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de los agentes de nucleación orgánicos en el disolvente de hidrocarburo no polar o en el organoaluminio concentrado adecuada para su dosificación en el reactor está en el intervalo de 0,001-0,500 g/ml.
- 30 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción en masa de los agentes de nucleación orgánicos con respecto al organoaluminio para la modificación del agente de nucleación está en el intervalo de 0,1-3,0 g/g.
- 35 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los polímeros sometidos a nucleación y clarificación incluyen homopolímeros de etileno y de propileno, sus copolímeros secuenciales o estadísticos mutuos o copolímeros y terpolímeros con α -olefinas superiores seleccionadas del grupo que incluye 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno e isopreno.

Tabla 1: Propiedades de muestras de polipropileno nucleado "in situ" en comparación con un material de referencia preparado sin agente de nucleación (NA) en el reactor.

Muestra	NA/PP % en peso	Propiedades del polímero			Capacidad de nucleación		Resistencia al impacto 23 °C kJ/m ²	Propiedades mecánicas			
		MFR 21 N g/10 min	Densidad aparente g/l	Solubles en xileno % en peso	Max. cristaliz. 129 °C min	Opacidad %		Límite elástico MPa	Elongación en el límite %	Módulo elástico en tensión MPa	Módulo elástico en flexión MPa
Polímero de referencia sin agente de nucleación											
Ref. 1	0,00	7,3	398	2,5	6,1	38,1 ± 11	209 ± 56	34,6 ± 0,2	7,9 ± 0,2	1560 ± 40	1610 ± 20
Síntesis 1 Muestra 1	0,42	8,3	414	2,7	2,0	no medida	115 ± 12	36,5 ± 0,4	7,3 ± 0,1	1730 ± 60	1800 ± 10
Síntesis 2 Muestra 2	0,45	5,9	391	3,2	2,0	no medida	165 ± 10	35,6 ± 0,2	8,0 ± 0,1	1660 ± 60	1700 ± 10
Síntesis 3 - gránulos Muestra 3- G	0,03	7,4	423	2,6	0,8	11,7 ± 0,3	153 ± 18	37,0 ± 0,2	7,0 ± 0,1	1930 ± 30	1740 ± 20
Síntesis 3 - esponjoso Muestra 3- P	0,03	7,4	423	2,6	0,7	11,0 ± 0,5	141 ± 19	37,6 ± 0,1	6,3 ± 0,1	1970 ± 60	1990 ± 40
Síntesis 4 Muestra 4	0,09	12,3	429	3,0	0,6	21,7 ± 0,7	154 ± 34	37,2 ± 0,5	6,0 ± 0,2	1980 ± 30	1910 ± 80
Síntesis 5 Muestra 5	0,03	5,7	402	2,3	0,9	no medida	160 ± 43	33,0 ± 0,5	5,6 ± 0,2	1810 ± 50	1690 ± 30

Tabla 2: Propiedades de un copolímero estadístico de propileno y etileno nucleado "in situ" en comparación con un material de referencia preparado sin agente de nucleación (NA) en el reactor.

Muestra	Propiedades del polímero			Propiedades mecánicas						
	NA/PP % en peso	MFR 21 N g/10 min	Densidad aparente g/l	Solubles en xileno % en peso	Contenido de etileno % en peso	Resistencia al impacto con entalla 23 °C kJ/m ²	Límite elástico MPa	Elongación en el límite %	Módulo elástico en tensión MPa	Módulo elástico en flexión MPa
Polímero de referencia sin agente de nucleación										
Ref. 2	0,00	0,17	334	8,2	3,7	29,8 ± 0,8	25,3 ± 0,5	12,2 ± 0,3	910 ± 20	950 ± 10
Síntesis 6 Muestra 6	0,03	0,21	429	7,6	3,1	34,9 ± 0,3	24,4 ± 0,1	10,9 ± 0,2	890 ± 10	910 ± 30

Tabla 3: Propiedades de un copolímero secuencial de propileno y etileno nucleado "in situ" en comparación con un material de referencia preparado sin agente de nucleación (NA) en el reactor

Muestra	Propiedades del polímero			Propiedades mecánicas						
	NA/PP % en peso	MFR 21 N g/10 min	Densidad aparente g/l	Solubles en xileno % en peso	Contenido de etileno % en peso	Resistencia al impacto con entalla 23 °C kJ/m ²	Límite elástico MPa	Elongación en el límite %	Módulo elástico en tensión MPa	Módulo elástico en flexión MPa
Polímero de referencia sin agente de nucleación										
Ref. 3	0,00	3,5	405	18,3	11,4	54,0 ± 4,4	21,0 ± 0,1	6,6 ± 0,1	1000 ± 30	960 ± 50
Síntesis 7 Muestra 7	0,10	3,8	420	17,5	10,8	57,7 ± 3,9	21,3 ± 0,2	5,3 ± 0,1	1170 ± 50	1200 ± 30

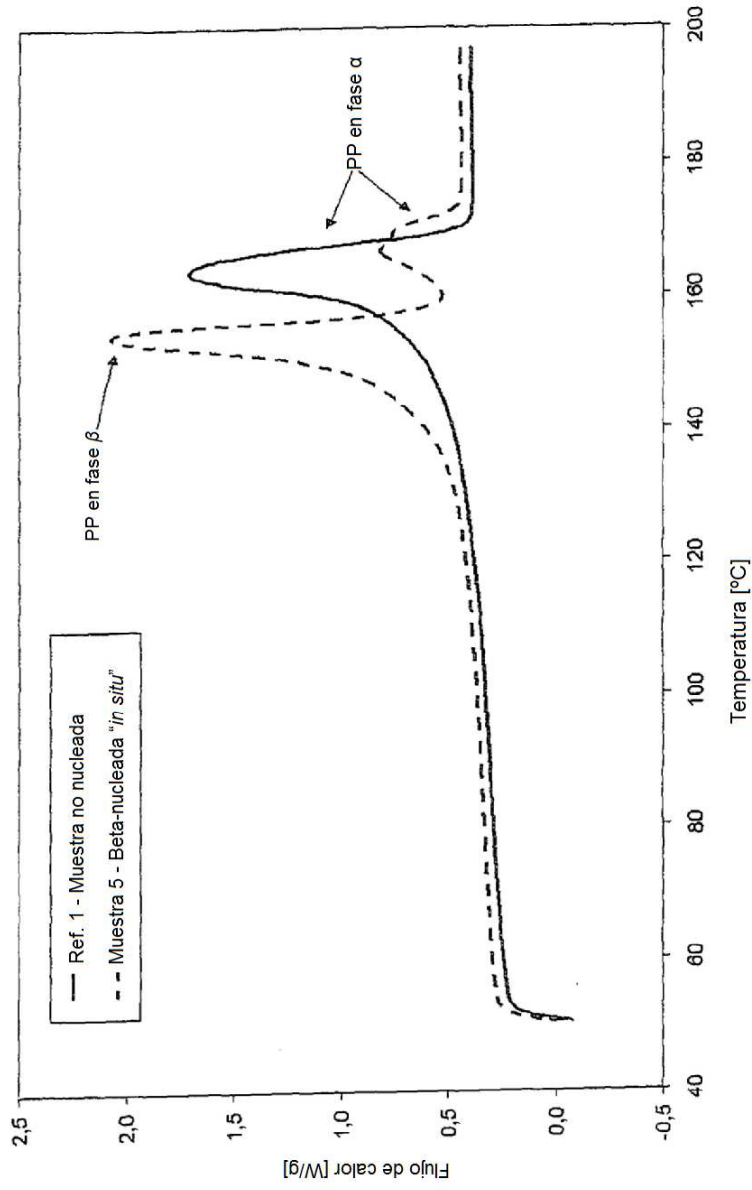


Figura 1: Perfil de DSC de la 2ª fusión de la muestra 5 – Polipropileno nucleado “*in situ*” por el componente 1D (agente de β -nucleación basado en la N,N'-diciclohexilnftaleno-2,6-dicarboxamida, nivel de concentración del agente de nucleación del 0,03 % en peso) comparado con el material de referencia no nucleado

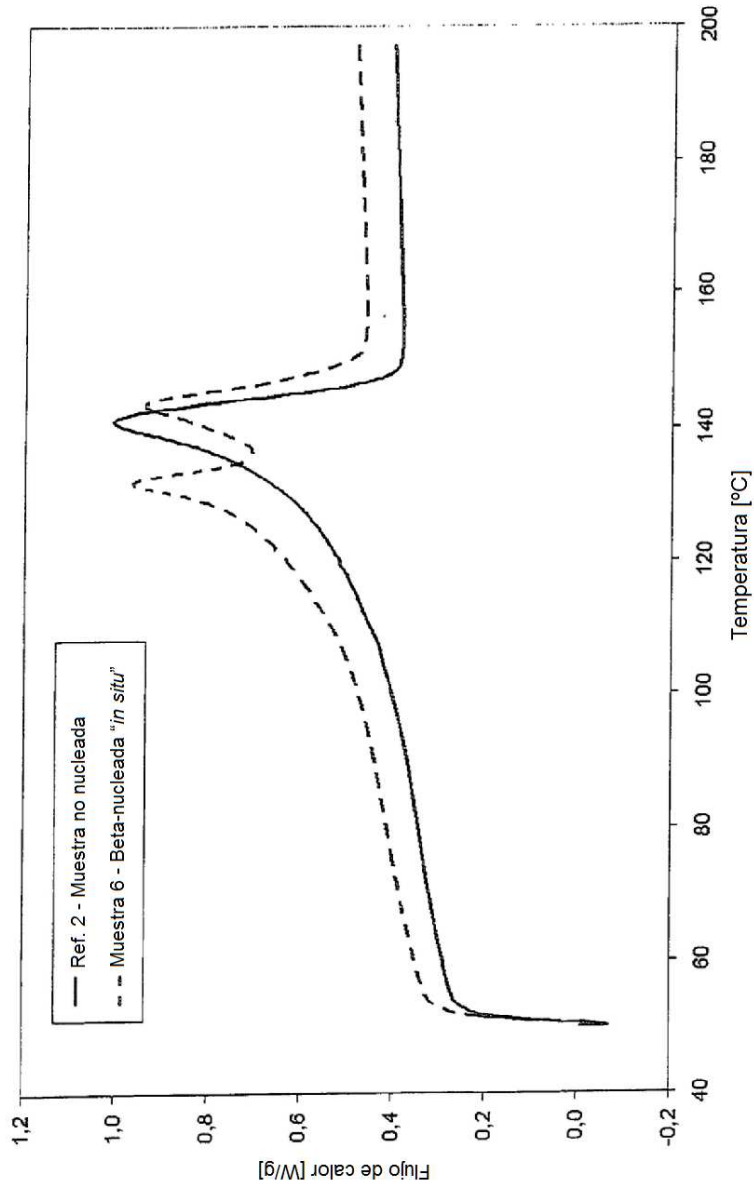


Figura 2: Perfil de DSC de la 2ª fusión de la muestra 6 – Copolímero estadístico de propileno/etileno nucleado "in situ" por el componente 1D (agente de β -nucleación basado en la N,N'-diciclohexilnattaleno-2,6-dicarboxamida, nivel de concentración del agente de nucleación del 0,03 % en peso) comparado con el material de referencia no nucleado.