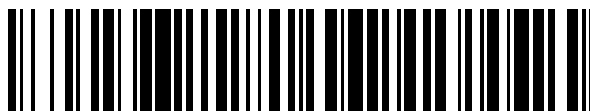


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 433**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 4/653** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/658** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08F 255/02** (2006.01)

**C08F 255/04** (2006.01)

**C08K 5/14** (2006.01)

**C08K 3/013** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014** **E 14191801 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019** **EP 3018154**

54 Título: **Polipropileno ramificado de cadena larga para la aplicación en películas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRAUN, HERMANN;  
WANG, JINGBO;  
GAHLEITNER, MARKUS;  
PROKSCHI, HERMANN y  
LILJA, JOHANNA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 717 433 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 ramificado de cadena larga para la aplicación en películas

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga por medio de un proceso de modificación reactiva. La memoria descriptiva además describe su uso, un artículo fabricado a partir de dicho homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga y un proceso de transformación en estado fundido para producir dicho artículo. También se describe una composición de polipropileno ramificado de cadena larga comprendiendo un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga, su proceso de preparación, su uso, un artículo fabricado a partir de dicha composición de polipropileno ramificado de cadena larga, así como un proceso de transformación en estado fundido para producir dicho artículo.

15 Los homopolímeros y copolímeros de propileno son adecuados para muchas aplicaciones, como envases, textiles, automóviles, equipos de laboratorio y tuberías. En el campo del envasado, estos polímeros son adecuados para la preparación de películas porque presentan una variedad de propiedades incluyendo buena rigidez y tenacidad, alta transparencia, buen sellado, buen brillo de la superficie y son esterilizables. Sin embargo, también se sabe que los materiales de polipropileno presentan una serie de desventajas durante el procesamiento termoplástico, tales como una mayor inestabilidad de la masa fundida y la correspondiente ventana de procesamiento más pequeña relacionada con la producción del proceso, la estabilidad de la burbuja y la reducción de calibre. Por lo tanto es necesario mejorar la resistencia en estado fundido del polipropileno.

20 Se puede alcanzar este objetivo sometiendo el polipropileno a un proceso de modificación posterior al reactor, tal como el proceso de alta resistencia en estado fundido (HMS). Este proceso genera ramificación en el material de polipropileno que da como resultado un polímero de propileno ramificado de cadena larga. La ramificación de la cadena larga se asocia generalmente con una resistencia a la fusión mejorada. Por lo tanto, estos polipropilenos ramificados de cadena larga se usan a menudo para fabricar películas.

25 Un desafío dentro del campo de los polipropilenos ramificados de cadena larga existentes y sus composiciones es que las películas resultantes producidas a partir de ellas presentan algunos problemas de calidad, como un aspecto insatisfactorio y unos puntos de propiedades mecánicas débiles debido a la presencia de geles en las películas. La calidad de la película se puede expresar a través del llamado "índice de gel". Un alto índice de gel representa un alto número de geles y, por lo tanto, un aspecto insatisfactorio y un bajo rendimiento mecánico de una película fabricada de un polímero con un alto índice de gel. Por lo tanto, hay un deseo de disminuir el índice de gel en este tipo de películas. El índice de gel se mide con una herramienta de inspección de gel del Sistema de control óptico (SCO).

30 El documento WO 2014/001394 describe un proceso de modificación posterior al reactor de alta resistencia en estado fundido (HMS) donde se utilizan peróxido y butadieno para fabricar materiales de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP). Los polipropilenos ramificados de cadena larga en el documento WO 2014/001394 se utilizan para preparar películas con un índice de gel reducido. Para la preparación final de las composiciones de polipropileno ramificado de cadena larga en el documento WO 2014/001394 al final se dosifica una mezcla de aditivos en el proceso HMS. La mezcla de aditivos se dosifica como un lote maestro, lo que significa que los aditivos se dispersan en una matriz de polímero, en este caso en un polvo de polipropileno específico. La reducción del índice de gel en las composiciones de polipropileno ramificado de cadena larga y sus películas se puede lograr aumentando el MFR del polvo de polipropileno utilizado en el lote maestro de la mezcla de aditivos. Algunas de las desventajas de este método son la limitación del proceso de aditivación por medio de un lote maestro y la limitada selección de aditivos, ya que dichos aditivos deberían poder dispersarse en el polipropileno en polvo específico. Una limitación adicional es alcanzar el MFR final deseado de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga y la dificultad de producir polipropileno ramificado de cadena larga con un índice de gel reducido libre de aditivos. Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar mejores formas de mejorar la calidad del material de polipropileno ramificado de cadena larga, más específicamente el índice de gel.

45 El documento WO 2014/016206 describe un proceso para proporcionar una composición de polipropileno comprendiendo un polipropileno ramificado donde un polipropileno con un índice de fluidez de más de 1,0 g/10 min reacciona con un agente de formación de radicales libres que se descomponga térmicamente y opcionalmente con un monómero bifuncionalmente insaturado, obteniendo de este modo el polipropileno ramificado, donde la composición de polipropileno tiene una resistencia en estado fundido  $F_{30}$  de más de 5,8 cN y una capacidad de extensión en estado fundido  $v_{30}$  de más de 200 mm/s.

55 El material de polipropileno adecuado para usar en la preparación de polipropileno ramificado de cadena larga, en lo sucesivo, a veces también denominado (b-PP), se puede producir utilizando un catalizador de Ziegler-Natta. Este tipo de catalizador generalmente contiene un donador de electrones interno. El tipo usado más habitualmente de donador de electrones interno en un catalizador tipo Ziegler-Natta es un compuesto a base de ftalato. Hoy en día, los compuestos a base de ftalato a veces se consideran desventajosos en vista de los problemas de salud y medioambientales. Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar alternativas adecuadas para los materiales de

polipropileno que contienen ftalatos, mientras todavía tengan las mismas propiedades o incluso propiedades mejoradas sobre la técnica anterior.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de un material de polipropileno adecuado para un proceso HMS que resulte en una calidad mejorada del polipropileno ramificado de cadena larga obtenido y que al mismo tiempo cumpla con los requisitos ambientales y de salud futuros. Esta necesidad se cumple produciendo el polipropileno en presencia de un sistema de catalizador libre de ftalatos. Mediante el uso de un sistema catalítico de este tipo es posible producir polipropileno ramificado de cadena larga sin ftalatos, mientras se alcanzan las propiedades mecánicas deseadas.

10 Las desventajas anteriormente mencionadas de calidad insatisfactoria de la película, el índice de gel elevado y la presencia de ftalatos se han superado mediante el uso de un polvo de homopolímero o copolímero de propileno teniendo un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, y cualquier combinación de los mismos, con un contenido de comonomero en el copolímero en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso, un contenido de xileno soluble en frío (XCS) en el intervalo del 0,8 al 15,0 % en peso, un MFR<sub>2</sub> en el intervalo de 1,50 a 10,0 g/10 min., donde MFR<sub>2</sub> es el índice de fluidez medido según la norma ISO 1133 a 230 °C y una carga de 2,16 kg, dicho homopolímero de propileno o polvo de copolímero que se caracteriza por que:

- 15 a) la porosidad es superior al 8,0 %,  
 b) el tamaño de partícula medio d<sub>50</sub> está en el intervalo de 150 a 1500 μm,  
 c) el tamaño de partícula superior d<sub>95</sub> está en el intervalo de 500 a 4000 μm,  
 d) dicho homopolímero o copolímero de propileno está libre de compuesto ftálico.

Este material, en lo sucesivo, a veces también se denominará (PP-A).

20 El homopolímero o copolímero de propileno según la invención (PP-A) puede ser un material adecuado para su uso en un proceso HMS para la producción de polipropileno ramificado de cadena larga, composiciones de polipropileno ramificado de cadena larga y películas teniendo un bajo índice de gel fabricado a partir de ellas.

25 Los copolímeros de propileno que están libres de catalizador producido a partir de ftalato se describen en el documento WO 2013/098150. A pesar de que el documento WO 2013/098150 describe copolímeros de propileno libres de ftalato, las características y la aplicación de dichos materiales están enfocadas al campo de las tuberías y no a películas. Además, en este documento no se describen el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula relacionada con el polímero resultante.

### Descripción de la invención

30 La presente invención proporciona un proceso para producir un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP), donde el copolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PPP)

- (a) tiene un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> y cualquier combinación de los mismos y un contenido de comonomero en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso,  
 (b) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133,  
 35 (c) tiene una resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, donde la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> del b-PP se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005,  
 (d) tiene una fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) de menos del 0,08 % en peso, según la norma EN 579 y  
 (e) está libre de compuestos ftálicos;

40 El proceso comprendiendo las etapas de:

45 producir un homopolímero o copolímero de propileno teniendo un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> y cualquier combinación de los mismos, con un contenido de comonomero en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso, en un proceso de polimerización en presencia de un sistema catalítico comprendiendo: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT), el catalizador que contiene un donador interno, b) opcionalmente un co-catalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (DE) y, en caso de estar presente, la relación molar [Co/DE] del co-catalizador (Co) al donador externo (DE) está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y donde la relación molar [Co/MT] del cocatalizador (Co) al metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT) está en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol; donde el polvo de homopolímero o copolímero de propileno resultante tiene

- 50 (a) una porosidad superior al 8,0 %,  
 (b) un tamaño de partícula medio d<sub>50</sub> en el intervalo de 150 a 1500 μm,  
 (c) un tamaño de partícula superior d<sub>95</sub> en el intervalo de 500 a 4000 μm y

5 donde el donador interno comprendido en el catalizador de Ziegler-Natta (a) es un compuesto no ftálico; y mezclar dicho homopolímero o copolímero de propileno con un agente de formación de radicales libres que se descomponga térmicamente y, opcionalmente, con al menos un compuesto funcionalmente insaturado a una temperatura de 20 a 100 °C durante al menos 2 minutos para formar un material premezclado y mezclar por fusión el material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180 a 300 °C para obtener dicho homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP).

Según la presente invención, el término "compuesto ftálico" se refiere al ácido ftálico (número CAS 88-99-3), sus mono- y diésteres con alcoholes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, así como anhídrido ftálico.

10 Según la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un polipropileno que consta sustancialmente de, es decir, de al menos el 99,0 % en peso, más preferiblemente de al menos el 99,5 % en peso, aún más preferiblemente de al menos el 99,8 % en peso, tal como al menos el 99,9 % en peso de unidades de propileno. En otra realización, solo son detectables unidades de propileno, es decir, solo se ha polimerizado propileno.

15 Según la presente invención, la expresión "copolímero de propileno" se refiere a un copolímero comprendiendo unidades derivadas de propileno y al menos un comonómero seleccionado entre etileno y alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente etileno o al menos una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>. Por consiguiente, el copolímero de propileno comprende unidades derivadas de propileno y al menos un comonómero lineal o ramificado seleccionado del grupo consistiendo en etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>, alfa-olefina C<sub>5</sub>, alfa-olefina C<sub>6</sub>, alfa-olefina C<sub>7</sub>, alfa-olefina C<sub>8</sub>, alfa-olefina C<sub>9</sub> y alfa-olefina C<sub>10</sub>. Más preferiblemente, el copolímero de propileno comprende unidades derivadas de propileno y al menos un comonómero seleccionado entre etileno o alfa-olefina lineal C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, más preferiblemente seleccionado entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, donde se prefieren etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Se prefiere particularmente que el copolímero de propileno consista en unidades derivadas de propileno y etileno.

25 La cantidad de unidades derivadas de etileno y/o alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> distintas al propileno en el copolímero de propileno está en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 0,3 al 6,5 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,4 al 6,0 % en peso. Un límite inferior adecuado puede ser del 0,1 % en peso, preferiblemente del 0,3 % en peso, más preferiblemente del 0,4 % en peso. Un límite superior adecuado puede ser del 7,0 % en peso, preferiblemente del 6,5 % en peso, más preferiblemente del 6,0 % en peso. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados.

35 En una realización preferida el copolímero de propileno es un copolímero aleatorio de propileno y las unidades derivadas de etileno y/o alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> en el copolímero de propileno están distribuidas al azar. Por lo tanto, el copolímero de propileno debe tener un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a secuencias en bloque (I(E)) en el intervalo del 45,0 al 69,0 %. Más preferiblemente, el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a secuencias en bloque (I(E)) estará en el intervalo del 50,0 al 68,0 %, tal como en el intervalo del 52,0 al 67,0 %. El contenido de I(E) se define mediante la ecuación (I):

$$I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fPEE+fPEP)} \times 100 \quad (I)$$

donde:

40 I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a secuencias en bloque [en %];  
 fPEP es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;  
 fPEE es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;  
 fEEE es la fracción molar de las secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra.

Todas las concentraciones de secuencia se basan en un análisis de tríada estadística de datos de RMN <sup>13</sup>C.

45 De acuerdo con la invención, el homopolímero o copolímero de propileno tiene una fracción soluble en frío de xileno (XCS) medida según la norma ISO 16152 (25 °C) en el intervalo del 0,8 al 15 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 13,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 12,0 % en peso. Un límite inferior adecuado puede ser del 0,8 % en peso, preferiblemente del 1,0 % en peso, más preferiblemente del 1,5 % en peso. Un límite superior adecuado puede ser del 15,0 % en peso, preferiblemente del 13,0 % en peso, más preferiblemente del 12,0 % en peso. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados.

50 Generalmente, el índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) para el homopolímero o copolímero de propileno está entre 1,5 y 10,0

g/10 min. El MFR<sub>2</sub> para el homopolímero o copolímero de propileno se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg. Independientemente de la naturaleza exacta del homopolímero o copolímero de propileno, se prefiere que el MFR esté entre 2,0 y 9,0 g/10 min, más preferiblemente el MFR está entre 2,5 y 8,0 g/10 min. Un límite inferior adecuado puede ser de 1,5 g/10 min, preferiblemente de 2,0 g/10 min, más preferiblemente de 2,5 g/10 min. Un límite superior adecuado puede ser de 10,0 g/10 min, preferiblemente de 9,0 g/10 min, más preferiblemente de 8,0 g/10 min. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados.

5

La porosidad y el volumen específico de poro del homopolímero o copolímero de propileno de la invención se miden por porosimetría de mercurio según la norma DIN 66133 en combinación con la medición de densidad de helio según la norma DIN 66137-2. La porosidad se calcula mediante la ecuación (II) de la siguiente manera:

10

$$\text{Porosidad [\%]} = [\text{volumen específico de poro}/(\text{volumen específico de poro} + 1/\text{densidad})] \times 100 \quad (\text{II})$$

La porosidad del polvo de homopolímero o copolímero de propileno es superior al 8,0 %, preferiblemente se encuentra en el intervalo del 8,5 al 14,0 %, más preferiblemente en el intervalo del 9,0 al 13,0 %. El volumen específico de poro del homopolímero o copolímero de propileno generalmente es superior a 0,10 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 0,11 a 0,22 cm<sup>3</sup>/g, más preferiblemente en el intervalo de 0,12 a 0,20 cm<sup>3</sup>/g.

15

De acuerdo con la invención, el tamaño de partícula medio d<sub>50</sub> y el tamaño de partícula superior d<sub>95</sub> del homopolímero o copolímero de propileno se miden mediante análisis de tamiz de acuerdo con la norma ISO 3310 y se evalúan de acuerdo con la norma ISO 9276-2. El tamaño medio de partícula d<sub>50</sub> está en el intervalo de 150 a 1500 μm, preferiblemente en el intervalo de 200 a 1300 μm y más preferiblemente en el intervalo de 250 a 1200 μm. El tamaño de partícula superior d<sub>95</sub> está en el intervalo de 500 a 4000 μm, preferiblemente en el intervalo de 600 a 3500 μm, más preferiblemente en el intervalo de 550 a 3000 μm.

20

El homopolímero o copolímero de propileno se produce según la invención en un proceso de polimerización en presencia de un sistema catalítico comprendiendo: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 al 6 (MT), el catalizador que contiene un donador interno, b) opcionalmente un co-catalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (DE) y, en caso de estar presente, la relación molar [Co/DE] de co-catalizador (Co) al donador externo (DE) está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y donde la relación molar [Co/MT] del cocatalizador (Co) al metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT) está en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol; caracterizado por que el polvo de homopolímero o copolímero de propileno resultante tiene:

25

- a) una porosidad superior al 8,0 %,
- b) un tamaño de partícula medio d<sub>50</sub> en el intervalo de 150 a 1500 μm,
- c) un tamaño de partícula superior d<sub>95</sub> en el intervalo de 500 a 4000 μm y

30

donde el donador interno comprendido en el catalizador de Ziegler-Natta (a) es un compuesto no ftálico.

Generalmente, el homopolímero o copolímero de propileno producido estará en forma de polvo.

35

Preferiblemente, dicho polvo de homopolímero o copolímero de propileno se caracteriza además por un volumen específico de poro de más de 0,10 cm<sup>3</sup>/g, incluso más preferiblemente en el intervalo del 0,11 a 0,22 cm<sup>3</sup>/g, tal como en el intervalo de 0,12 a 0,20 cm<sup>3</sup>/g.

Los homopolímeros o copolímeros de propileno descritos anteriormente pueden ser unimodales o multimodales, en vista de la distribución del peso molecular y/o en vista de la distribución del contenido de comonomero en el caso del copolímero de propileno.

40

Cuando el homopolímero o copolímero de propileno es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular y/o el contenido de comonomero, puede prepararse en un proceso de una sola etapa, por ejemplo, como proceso en suspensión o en fase gaseosa, respectivamente, en un reactor en suspensión o en fase gaseosa.

Preferiblemente, el homopolímero o copolímero de propileno unimodal se prepara en un reactor de suspensión. Alternativamente, el homopolímero o copolímero de propileno unimodal se puede producir en un proceso de múltiples etapas utilizando en cada etapa las condiciones del proceso que dan como resultado propiedades de polímeros similares.

45

La expresión "multimodal" o "bimodal" utilizada en el presente documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir

50

- la forma de la curva de distribución de peso molecular del homopolímero o copolímero, que es la

representación gráfica de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular,

o

■ la forma de la curva de distribución del contenido de comonomero del copolímero, que es la representación gráfica del contenido de comonomero en función del peso molecular de las fracciones de polímero.

- 5 Como se explicará más adelante, las fracciones de polímero del homopolímero o copolímero de propileno se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, utilizando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomero dependiendo del tipo de polímero de propileno producido (homopolímero o copolímero de propileno). Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonomero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenido de comonomero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos se pueden ensanchar claramente cuando se comparan con curvas para las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas. Por consiguiente, el homopolímero o copolímero de propileno puede ser multimodal, tal como bimodal, en vista del peso molecular y/o el contenido de comonomero dependiendo del tipo de polímero de propileno producido (homopolímero o copolímero de propileno).

En caso de que el copolímero de propileno sea multimodal, tal como bimodal, en vista del contenido de comonomero, se aprecia que las fracciones individuales están presentes en cantidades que influyen en las propiedades del material. Por consiguiente, se aprecia que cada una de estas fracciones está presente en una cantidad de al menos el 10 % en peso basado en el copolímero de propileno. Por consiguiente, en el caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonomero, la división de las dos fracciones es preferiblemente de 40:60 a 60:40, tal como de aproximadamente 50:50.

Los procesos de polimerización que son adecuados para producir el homopolímero o copolímero de propileno de la presente invención son conocidos en el estado de la técnica y comprenden al menos una etapa de polimerización, donde la polimerización normalmente se lleva a cabo en solución, suspensión, en masa o en fase gaseosa. Normalmente, el proceso de polimerización comprende etapas o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor en masa y al menos una zona de reactor de fase gaseosa, cada zona comprendiendo al menos un reactor y todos los reactores están dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización comprende al menos un reactor en masa y al menos un reactor de fase gaseosa dispuesto en ese orden. En algunos procesos preferidos, el proceso comprende un reactor en masa y al menos dos, por ejemplo, dos o tres reactores de fase gaseosa. El proceso puede comprender además reactores previos y reactores posteriores. Los reactores previos normalmente comprenden reactores de prepolimerización. En este tipo de procesos, se prefiere el uso de temperaturas de polimerización más altas para lograr propiedades específicas del polímero. Las temperaturas típicas en estos procesos son de 70 °C o más, preferiblemente de 80 °C o más, incluso de 85 °C o más. Las temperaturas de polimerización más altas mencionadas anteriormente se pueden aplicar en algunos o todos los reactores de la cascada de reactores.

De acuerdo con la invención, se usa un tipo específico de catalizadores de Ziegler-Natta. Es esencial que el donador interno sea un compuesto no ftálico. Preferiblemente, a lo largo de toda la preparación del catalizador, no se utilizan compuestos de ftalato, por lo que el catalizador final no contiene ningún compuesto ftálico. Por lo tanto, los homopolímeros o copolímeros de propileno están libres de compuestos ftálicos.

El catalizador utilizado en la presente invención pertenece al grupo del catalizador de Ziegler-Natta. Generalmente, estos catalizadores comprenden uno o más compuestos de un metal de transición del Grupo 4 a 6 como se define en la versión 2013 de la IUPAC, como titanio, además de un compuesto metálico del Grupo 2, como un compuesto de magnesio y un donador interno (DI). En la presente invención, el donador interno (DI) se selecciona para que sea un compuesto no ftálico, de esta manera el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido preferiblemente está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o  $MgCl_2$ , y por lo tanto el catalizador está auto-soportado.

El catalizador sólido se puede obtener mediante el siguiente procedimiento general:

a) proporcionar una solución de

- 50 a<sub>1</sub>) al menos un compuesto alcoxi-metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (A) comprendiendo, además del resto hidroxilo, al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o
- a<sub>2</sub>) al menos un compuesto alcoxi-metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla de alcohol del alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o
- 55 a<sub>3</sub>) una mezcla del compuesto de alcoxi-metálico del Grupo 2 (Ax) y un compuesto de alcoxi-metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y el alcohol monohídrico

(B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a<sub>4</sub>) un compuesto de alcoxi-metálico del Grupo 2 de fórmula  $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$  o una mezcla de alcóxidos del Grupo 2  $M(OR_1)_nX_{2-n}$  y  $M(OR_2)_mX_{2-m}$ , donde M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo diferentes de 2 a 16 átomos de carbono, y  $0 \leq n < 2$ ,  $0 \leq m < 2$  y  $n + m + (2-n-m) = 2$ , siempre que n y m no sean 0 simultáneamente,  $0 < n' \leq 2$  y  $0 < m' \leq 2$ ; y

b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 al 6 y  
c) obtener las partículas sólidas del componente catalítico,

y añadir un donador de electrones interno (DI) no ftálico al menos en una etapa antes de la etapa c).

El donador interno (DI) o su precursor se añade preferiblemente a la solución de la etapa a) o al compuesto de metal de transición antes de añadir la solución de la etapa a).

De acuerdo con el procedimiento anterior, el catalizador sólido se puede obtener por medio de un método de precipitación o por medio de un método de emulsión-solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente de la temperatura utilizada en las etapas b) y c). Una emulsión también se denomina sistema líquido-líquido de dos fases. En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.

En el método de precipitación, se lleva a cabo la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferiblemente en un intervalo de temperatura de 55 a 110 °C, más preferiblemente en un intervalo de 70 a 100 °C, para asegurar la precipitación completa del componente catalítico en forma de partículas sólidas de componente catalítico (etapa c).

En el método de emulsión-solidificación, en la etapa b), la solución de la etapa a) se añade normalmente a al menos un compuesto de metal de transición a una temperatura más baja, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferiblemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente entre -10 y menos de 40 °C, preferiblemente entre -5 y 30 °C. Las gotas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalizadora activa. La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferiblemente a 80 a 110 °C. En la presente invención preferiblemente se usa el catalizador preparado por el método de emulsión-solidificación.

En la etapa a) se usa preferiblemente la solución de a<sub>2</sub>) o a<sub>3</sub>), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferiblemente, el metal del Grupo 2 es magnesio. Los compuestos de alcoxi magnesio (Ax), (Ax'), (Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol(es) como se describe anteriormente. Otra opción es preparar dichos compuestos de alcoxi magnesio por separado o incluso pueden estar disponibles en el mercado como compuestos de alcoxi magnesio listos y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son mono-éteres de glicol. Los alcoholes preferidos (a) son mono-éteres de glicol C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, donde los restos de éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi) etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi) etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, y siendo particularmente preferido el 3-butoxi-2-propanol.

El alcohol monohídrico ilustrativo (B) está representado por la fórmula estructural ROH con R siendo un resto alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> de cadena lineal o ramificada, preferiblemente un resto alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, más preferiblemente un resto alquilo C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferiblemente, se utiliza y se emplea una mezcla de compuestos alcoxi Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 10:1 a 1:10, más preferiblemente de 6:1 a 1:6, aún más preferiblemente de 5:1 a 1:3, lo más preferiblemente de 5:1 a 3:1.

El compuesto de alcoxi magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), como se ha definido anteriormente y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquilo magnesio, alcóxido de alquil magnesio, dialcóxido de magnesio, haluro de alcoxi magnesio y haluro de alquil magnesio. Además, se pueden usar dialcóxido de magnesio, diarilóxido de magnesio, ariloxihaluro de magnesio, arilóxido de magnesio y arilóxido de alquil magnesio. Los grupos alquilo en el compuesto de magnesio pueden ser grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similares o diferentes, preferiblemente grupos alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octoóxido de octil magnesio.

Preferiblemente se usan los dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

5 También es posible que el compuesto de magnesio reaccione, además del alcohol (A) y el alcohol (B), con un alcohol polihídrico (C) de fórmula  $R''(\text{OH})_m$  para obtener dicho compuesto de alcóxido de magnesio. Alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, donde  $R''$  es un resto de hidrocarburo  $C_2$  a  $C_{10}$  de cadena lineal, cíclica o ramificada y  $m$  es un número entero de 2 a 6.

10 Los compuestos de alcoxi magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo consistiendo en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio o una mezcla de dihaluro de magnesio y dialcóxido de magnesio.

El disolvente a emplear para la preparación del presente catalizador puede seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificada y cíclica con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Los hexanos y pentanos son particularmente preferidos.

15 La reacción para la preparación del compuesto de alcoxi magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 a 70 °C. El experto en la materia sabe cómo seleccionar la temperatura más adecuada en función del compuesto de Mg y el alcohol o los alcoholes utilizados.

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 como se define en la versión 2013 de la IUPAC es preferiblemente un compuesto de titanio, lo más preferiblemente un haluro de titanio, tal como  $\text{TiCl}_4$ .

20 El donador interno (DI) no ftálico utilizado en la preparación del catalizador utilizado en la presente invención se selecciona preferiblemente entre (di)ésteres de ácidos (di)carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Un donador especialmente preferido es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos monoinsaturados, en particular un éster que pertenece a un grupo comprendiendo malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y derivados de cualquiera de ellos y/o mezclas de cualquiera de ellos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferiblemente citraconatos.

25

Hasta ahora y en lo sucesivo, el término derivado incluye compuestos sustituidos.

30 En el método de emulsión-solidificación, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante agitación simple y, opcionalmente, añadiendo (adicionalmente) disolvente(s) y/o aditivos, como un agente de minimización de la turbulencia (AMT) y/o un agente emulsionante y/o un estabilizador de emulsión, como un tensioactivo, que se usa de una manera conocida en la técnica. Estos disolventes y/o aditivos se utilizan para facilitar la formación de la emulsión y/o estabilizarla. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Particularmente preferidos son los (met)acrilatos  $C_{12}$  a  $C_{20}$  no ramificados tales como, por ejemplo, poli (hexadecil)-metacrilato y poli (octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. El agente de minimización de la turbulencia (AMT), si se usa, se selecciona preferiblemente entre polímeros de monómeros de  $\alpha$ -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polioneno, polideceno, polideceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferible es polideceno.

35

40 El producto particulado sólido obtenido por el método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces. El lavado puede realizarse con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El lavado también es posible con  $\text{TiCl}_4$ , opcionalmente combinado con el hidrocarburo aromático y/o alifático. Los líquidos de lavado también pueden contener donadores y/o compuestos del Grupo 13, como trialquil aluminio, compuestos de aluminio alquilado halogenados o compuestos de alcoxi aluminio. Los compuestos de aluminio también se pueden añadir durante la síntesis del catalizador. El catalizador se puede secar adicionalmente, por ejemplo mediante evaporación o lavado con nitrógeno o se puede suspender en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

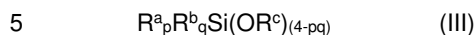
45

El catalizador de Ziegler-Natta obtenido finalmente deseablemente se obtiene en forma de partículas que generalmente tienen un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Las partículas generalmente son compactas con baja porosidad y generalmente tienen un área específica por debajo de 20  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferiblemente por debajo de 10  $\text{g}/\text{m}^2$ . Normalmente, la cantidad de Ti presente en el catalizador está en el intervalo del 1 al 6 % en peso, la cantidad de Mg está en el intervalo del 10 al 20 % en peso y la cantidad de donador interno presente en el catalizador está en el intervalo del 10 al 40 % en peso de la composición catalítica. Una descripción detallada de la preparación de los catalizadores usados en la presente invención se describe en los documentos WO 2012/007430, EP2610271 y EP2610272 que se incorporan en el presente documento por referencia.

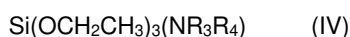
50



Un donador externo (DE) está presente preferiblemente como componente adicional en el proceso de polimerización. Los donadores externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de la fórmula general (III)



donde  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  representan un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y donde  $p$  y  $q$  son números que varían de 0 a 3, siendo su suma ( $p + q$ ) igual o inferior a 3.  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  se pueden seleccionar independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de silanos según la fórmula (III) son (terc-butil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (ciclohexil)(metil)Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (fenil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (ciclopentil)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Otro silano más preferido es según la fórmula general (IV)



donde  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico teniendo de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionen independientemente del grupo consistiendo en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Lo más preferiblemente se usa etilo.

Además del catalizador de Ziegler-Natta y el donador externo opcional (DE), se puede usar un co-catalizador. El co-catalizador es preferiblemente un compuesto del Grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC, versión 2013), como por ejemplo un compuesto de aluminio, por ejemplo, un compuesto de aluminio orgánico o un haluro de aluminio. Un ejemplo de un compuesto de aluminio orgánico adecuado es un compuesto de alquil aluminio o haluro de alquil aluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el co-catalizador (Co) es un trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el co-catalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

En general, la relación [Co/DE] entre el co-catalizador (Co) y el donador externo (DE) y/o la relación [Co/MT] entre el co-catalizador (Co) y el metal de transición (MT) se selecciona cuidadosamente para cada proceso. La relación [Co/DE] entre el co-catalizador (Co) y el donador externo (DE) puede estar adecuadamente en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol, preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 35,0 mol/mol, más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 30,0 mol/mol. Un límite inferior adecuado puede ser de 3,0 mol/mol, preferiblemente de 4,0 mol/mol, más preferiblemente de 5,0 mol/mol. Un límite superior adecuado puede ser de 45,0 mol/mol, preferiblemente de 35,0 mol/mol, más preferiblemente de 30,0 mol/mol. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados.

La relación [Co/MT] entre el co-catalizador (Co) y el metal de transición (MT) puede estar adecuadamente en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol, preferiblemente en el intervalo de 50,0 a 400 mol/mol, más preferiblemente en el intervalo de 60,0 a 350 mol/mol. Un límite inferior adecuado puede ser de 40,0 mol/mol, preferiblemente de 50,0 mol/mol, más preferiblemente de 60,0 mol/mol. Un límite superior adecuado puede ser de 500 mol/mol, preferiblemente de 400 mol/mol, más preferiblemente de 350 mol/mol. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados.

La presente invención proporciona un proceso para producir un homopolímero o copolímero de propileno donde dicho homopolímero o copolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización en presencia de un sistema catalítico comprendiendo: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT), el catalizador que contiene un donador interno, b) opcionalmente un co-catalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (DE) y, en caso de estar presente, la relación molar [Co/DE] del co-catalizador (Co) al donador externo (DE) está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y donde la relación molar [Co/MT] del cocatalizador (Co) al metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT) está en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol; caracterizado por que el donador interno comprendido en el catalizador de Ziegler-Natta (a) es un compuesto no ftálico.

Para el sistema catalítico y los compuestos comprendidos en dicho sistema catalítico, se hace referencia a lo que se ha descrito previamente.

La presente memoria descriptiva también describe, junto al homopolímero o copolímero de propileno como se ha descrito anteriormente, una composición de polipropileno comprendiendo el homopolímero y/o copolímero de propileno y al menos uno o más aditivos, caracterizada por que la composición de polipropileno está libre de compuesto ftálico. Los aditivos ilustrativos que se utilizarán en la composición de polipropileno incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, fosfitos/fosfonitos, antioxidantes que contienen azufre, eliminadores de radicales alquilo, aminas aromáticas, estabilizadores de aminas impedidas, o mezclas de los mismos), desactivadores de metales (por ejemplo Irganox® MD 1024), o estabilizadores UV (por ejemplo, estabilizadores de luz de amina impedida). Otros aditivos típicos son modificadores tales como agentes antiestáticos o antiadherentes (por ejemplo, aminas etoxiladas y amidas o ésteres de glicerol),

5 eliminadores de ácidos (por ejemplo, estearato de Ca), agentes de expansión, agentes de adherencia (por ejemplo, poliisobuteno), lubricantes y resinas (por ejemplo, ceras de ionómero, ceras de polietileno y copolímero de etileno, ceras Fischer-Tropsch, ceras a base de montano, compuestos a base de flúor o ceras de parafina), agentes nucleantes (por ejemplo, talco, benzoatos, compuestos a base de fósforo, sorbitoles, compuestos a base de nonitol o compuestos a base de amida), así como agentes antideslizantes y antibloqueantes (por ejemplo, erucamida, oleamida, talco, sílice natural y sílice sintética o zeolitas) y mezclas de los mismos.

En general, la cantidad total de aditivos en la composición de polipropileno es no superior al 5,0 % en peso, preferiblemente no superior al 1,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,005 al 0,995 % en peso, más preferiblemente no superior al 0,8 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

10 La memoria descriptiva también describe un proceso para producir una composición de polipropileno de acuerdo con la invención donde el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla con al menos uno o más aditivos. Los aditivos pueden introducirse en el dispositivo de mezcla en estado fundido a través de un lote maestro, por ejemplo. La mezcla se lleva a cabo preferiblemente en un dispositivo de mezcla en estado fundido, más preferiblemente en una extrusora. Los aditivos se pueden introducir en la extrusora a través de un alimentador lateral, por ejemplo.

15 La presente memoria describe además un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) teniendo un comonómero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> y cualquier combinación de los mismos y un contenido de comonómero en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso, caracterizado por que:

- 20 a) el índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) del b-PP está en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> de b-PP está en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, donde la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> de b-PP se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005,
- c) la fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) del b-PP es inferior al 0,15 % en peso, medida según la norma EN 579 y
- 25 d) el b-PP está libre de compuesto ftálico.

El homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga se denomina en el presente documento y en adelante a veces también como b-PP. Para el comonómero y su contenido en el (b-PP), se hace referencia a lo que se ha descrito anteriormente.

30 El índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) de un homopolímero o copolímero de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP) puede estar en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min. El MFR<sub>2</sub> del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg. Independientemente de la naturaleza exacta del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP), se prefiere que el MFR<sub>2</sub> esté entre 7,0 y 20,0 g/10 min, más preferiblemente el MFR<sub>2</sub> se encuentra entre 7,5 y 18,0 g/10 min. Un límite inferior adecuado puede ser de 6,5 g/10 min, preferiblemente de 7,0 g/10 min, más preferiblemente de 7,5 g/10 min. Un límite superior adecuado puede ser de 25,0 g/10 min, preferiblemente de 20,0 g/10 min, más preferiblemente de 18,0 g/10 min. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados.

40 En general, el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) tiene un bajo contenido de gel expresado por la fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) medida según la norma EN 579 de menos del 0,15 % en peso, preferiblemente de menos del 0,10 % en peso, más preferiblemente de menos del 0,08 % en peso.

45 La resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005 y está en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, preferiblemente en el intervalo de 5,2 a 11,0 cN, más preferiblemente en el intervalo de 5,4 a 10,5 cN. Un límite inferior adecuado puede ser de 5,0 cN, preferiblemente de 5,2 cN, más preferiblemente de 5,4 cN. Un límite superior adecuado puede ser de 12,0 cN, preferiblemente de 11,0 cN, más preferiblemente de 10,5 cN. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados de resistencia en estado fundido F<sub>30</sub>.

50 Se prefiere que el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) tenga una extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub> medida según la norma ISO 16790: 2005, igual o superior a 200 mm/s, preferiblemente en el intervalo de 210 a 500 mm/s, más preferiblemente en el intervalo de 220 a 400 mm/s. Un límite inferior adecuado puede ser de 200 mm/s, preferiblemente de 210 mm/s, más preferiblemente de 220 mm/s. Un límite superior adecuado puede ser de 500 mm/s, preferiblemente de 400 mm/s. Se incluyen los valores inferiores y superiores indicados de los intervalos de extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub>.

El homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se selecciona preferiblemente:

a) del grupo de homopolímeros de propileno ramificados de cadena larga teniendo un punto de fusión de 159 a 170 °C, preferiblemente de 161 a 167 °C, según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) según la norma ISO 11357 o

5 b) del grupo de copolímeros de propileno ramificados de cadena larga teniendo un punto de fusión de 135 a 161 °C, preferiblemente de 136 a 158 °C, según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357 o

c) mezclas de (a) y (b).

10 El homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se produce generalmente mediante una modificación reactiva de al menos un homopolímero y/o copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención. Este proceso de modificación reactiva es parte de la presente invención. La modificación reactiva para producir el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se realiza mediante una reacción del homopolímero y/o copolímero de propileno con un agente de formación de radicales libres que se descompone térmicamente y opcionalmente con un compuesto funcionalmente insaturado seleccionado entre:

- 15 a) al menos un monómero y/o polímero bifuncionalmente insaturado o  
 b) al menos un monómero y/o polímero multifuncionalmente insaturado o  
 c) una mezcla de (a) y (b).

20 Los peróxidos son los agentes formadores de radicales libres que se descomponen térmicamente. Más preferiblemente, el agente de formación de radicales libres que se descompone térmicamente se selecciona del grupo comprendiendo peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato. Lo más preferiblemente, el agente de formación de radicales libres que se descompone térmicamente se selecciona del grupo consistiendo preferiblemente en peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato. Los siguientes peróxidos de acilo (ACPER) son particularmente preferidos: peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 3-metoxibenzoilo y/o peróxido de metil benzoilo. Ejemplos particularmente preferidos de peróxidos de alquilo (ALPER) son peróxido de alil t-butilo, 2,2-bis (t-butilperoxibutano), 1,1-bis (t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butyl-4,4-bis (t-butilperoxi) valerato, peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo, peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo, peróxido de 1,1-di-(t-amilperoxi) ciclohexano, peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de t-butilo y/o peróxido de 1-hidroxibutilo n-butilo. Ejemplos particularmente preferidos de perésteres y peroxicarbonatos (PER) son peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, perazelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, perftalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitro-perbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbicyclo- (2,2,1) heptano, perbutirato de 4-carbometoxi-t-butilo, per-carboxilato de t-butilciclobutano, peroxicarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t-butilciclopropano, percinamato de t-butildimetilo, perbenzoato de t-butil-2-(2,2-difenilvinilo), perbenzoato de 4-metoxi-t-butilo, perbenzoato de t-butilo, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, peroluto de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, t-butil-2-propilperpenten-2-oato, percarboxilato de t-butil-1-metilciclopropilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, percarboxilato de N-succinimido-t-butilo, percrotonato de t-butilo, ácido t-butil permaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato de t-butilo y/o perpropionato de t-butilo.

40 También se contemplan mezclas de estos agentes formadores de radicales libres enumerados anteriormente. Así, por ejemplo, son posibles las siguientes combinaciones:

- 45 i) ACPER y ALPER  
 ii) ACPER y PER  
 iii) ALPER y PER  
 iv) ACPER y ALPER y PER

50 En la modificación reactiva para producir un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP), el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla adecuadamente con 0,25 a 1,00 partes en peso (pep) de peróxido por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, preferiblemente mezclado con 0,30 a 0,90 partes en peso (pep) de peróxido por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, más preferiblemente en presencia de 0,35 a 0,85 partes en peso (pep) de peróxido por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. En una forma preferida de trabajar, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla adecuadamente con 0,25 a 1,00 partes en peso (pep) de peróxido de acilo, peróxido de alquilo, peréster y/o peroxicarbonato por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, más preferiblemente mezclado con 0,25 a 1,00 partes en peso (pep) de carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (número de CAS 2372-21-6) por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. El carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (número de CAS 2372-21-6) está disponible en el mercado como Trigonox® BPIC-C75 (Akzo Nobel, NL). La cantidad de peróxido se calcula en base a la suma de todos los homopolímeros y/o copolímeros de propileno mezclados.

"Bifuncionalmente insaturado o multifuncionalmente insaturado" como se usa anteriormente significa la presencia de dos o más dobles enlaces no aromáticos respectivamente. Solo se usan aquellos compuestos insaturados bifuncionales o multifuncionales que pueden polimerizarse con la ayuda de radicales libres. Ejemplos adecuados son divinilbenceno o ciclopentadieno o polibutadieno. Preferiblemente, los monómeros bifuncionalmente insaturados se seleccionan entre:

- 5
- compuestos de divinilo, tales como por ejemplo divinilánilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano;
  - compuestos alílicos, tales como, por ejemplo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de alilmetilo y alil vinil éter;
  - 10 - dienos, tales como por ejemplo 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno;
  - bis (maleimida) bis (citraconimida) aromática y/o alifática;
  - y mezclas de cualquiera de estos monómeros insaturados.

15 Los monómeros bifuncionalmente insaturados especialmente preferidos son 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno y divinilbenceno. El polímero bifuncionalmente insaturado es preferiblemente un polímero comprendiendo al menos uno de los monómeros bifuncionalmente insaturados mencionados anteriormente. El polímero multifuncionalmente insaturado contiene más de un monómero insaturado como se describe anteriormente. Ejemplos de tales polímeros incluyendo oligómeros son

- 20
- polibutadienos, especialmente cuando las diferentes microestructuras en la cadena del polímero, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-(vinilo) están predominantemente en configuración 1,2-(vinilo),
  - copolímeros de butadieno y estireno teniendo la configuración 1,2-(vinilo) en la cadena del polímero.

Un polímero preferido es polibutadieno, en particular un polibutadieno teniendo más del 50,0 % en peso de butadieno en la configuración 1,2-(vinilo). La configuración 1,2-(vinilo) se determina por espectroscopía RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

25 De acuerdo con la invención, opcionalmente se usa al menos un compuesto funcionalmente insaturado junto al peróxido. Normalmente no se utilizan más de tres compuestos funcionalmente insaturados diferentes; preferiblemente se usa un compuesto funcionalmente insaturado. El término "compuesto funcionalmente insaturado" representa los compuestos funcionalmente insaturados que se han definido previamente.

30 Generalmente, el compuesto funcionalmente insaturado se puede usar en una concentración de 0,4 a 2,5 partes en peso (pep) de compuesto funcionalmente insaturado por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, preferiblemente en una concentración de 0,5 a 2,2 partes en peso (pep) de compuesto funcionalmente insaturado por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, más preferiblemente en una concentración de 0,7 a 2,0 partes en peso (pep) de compuesto funcionalmente insaturado por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. En una forma preferida de trabajar, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla adecuadamente con 0,4 a 2,5 partes en peso (pep) de monómero bifuncionalmente insaturado y/o polímero bifuncionalmente insaturado y/o monómero multifuncionalmente insaturado y/o polímero multifuncionalmente insaturado, por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. Más preferiblemente, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla con 0,4 a 2,5 partes en peso (pep) de monómero bifuncionalmente insaturado y/o polímero multifuncionalmente insaturado, por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. Más preferiblemente, se mezcla con 0,4 a 2,5 partes en peso (pep) de 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno, divinilbenceno, polibutadieno y/o una mezcla de cualquiera de ellos, por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno.

45 La presente invención proporciona un proceso de modificación reactiva para producir un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP), comprendiendo las etapas: mezclar un homopolímero de propileno y/o un copolímero de acuerdo con la invención, con un agente de formación de radicales libres que se descompone térmicamente y opcionalmente con al menos un compuesto funcionalmente insaturado a una temperatura de 20 a 100 °C durante al menos 2 minutos para formar un material premezclado y mezclar en estado fundido el material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura de tambor en el intervalo de 180 a 300 °C.

50 A menos que se indique explícitamente lo contrario a continuación, el término "homopolímero y/o copolímero de propileno" representa el material polimérico que se ha definido previamente. A menos que se indique explícitamente lo contrario a continuación, el término "compuesto funcionalmente insaturado" representa un compuesto que se ha definido previamente.

55 Debe entenderse que cuando se usan tanto un peróxido como un compuesto funcionalmente insaturado, en cada situación se pueden añadir juntos o por separado en una o más porciones. Cuando se añaden juntos, se pueden

añadir de una sola vez en la etapa de premezcla, por ejemplo. Cuando el peróxido y el compuesto funcionalmente insaturado se añaden por separado, cada uno puede dividirse en dos o más adiciones. Por ejemplo: una primera adición en una etapa de premezcla y una segunda adición en una etapa de mezcla en estado fundido. Sin embargo, también son posibles otros esquemas de adición. Se prefiere la adición completa del compuesto funcionalmente insaturado y el peróxido en una etapa de premezcla.

Opcionalmente, el compuesto funcionalmente insaturado se añade y se mezcla en forma de una composición de lote maestro.

El homopolímero y/o copolímero de propileno se pueden mezclar previamente con el compuesto funcionalmente insaturado y el peróxido en un dispositivo de mezcla de polvo, como por ejemplo un mezclador horizontal con agitador de paletas. La premezcla generalmente se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 100 °C, preferiblemente a una temperatura del polvo de polímero de 30 a 90 °C, lo más preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 °C. El tiempo de residencia del homopolímero y/o copolímero de propileno en la etapa de premezcla generalmente es de al menos 2 minutos, preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 8 a 20 minutos. Después de la etapa de premezcla, el material premezclado se mezcla entonces en estado fundido a una temperatura de tambor en el intervalo de 180 a 300 °C, que no es necesariamente constante durante todo el proceso de mezcla en estado fundido. La temperatura del tambor está preferiblemente en el intervalo de 200 a 280 °C. El material premezclado se mezcla preferiblemente en estado fundido en un dispositivo de mezcla continua en estado fundido como, por ejemplo, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo de rotación simultánea o una amasadora de rotación simultánea. Preferiblemente, el dispositivo de mezcla en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de matriz. Más preferiblemente, se mantiene un perfil de temperatura específico a lo largo del tornillo del dispositivo de mezcla en estado fundido, teniendo una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la matriz, todas las temperaturas que están definidas como temperaturas del tambor. La temperatura del tambor T1 (en la zona de alimentación) está preferiblemente en el intervalo de 180 a 260 °C. La temperatura del tambor T2 (en la zona de amasado) está preferiblemente en el intervalo de 260 a 300 °C. La temperatura del tambor T3 (en la zona de la matriz) está preferiblemente en el intervalo de 220 a 280 °C. La velocidad del tornillo del dispositivo de mezcla en estado fundido se puede ajustar según las características del material. El experto en la materia está muy familiarizado con esto y puede determinar fácilmente la velocidad adecuada del tornillo. Generalmente, la velocidad del tornillo se puede ajustar en un intervalo de 100 a 750 rotaciones por minuto (rpm), preferiblemente en un intervalo de 150 a 650 rotaciones por minuto (rpm). Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de copolímero o homopolímero de propileno ramificado de cadena larga resultante se puede granular, por ejemplo, en un granulador bajo el agua o después de la solidificación de una o más cadenas en un baño de agua, en un granulador de cadenas.

La presente memoria descriptiva describe además una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) comprendiendo un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) según la invención y al menos uno o más compuestos seleccionados entre aditivos y polímeros, caracterizados por que dicha composición de polipropileno ramificado de cadena larga tiene

- a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) una resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, donde la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005,
- c) una fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) inferior al 0,15 % en peso, medido de acuerdo con la norma EN 579,
- d) un valor de SCO inferior a 2000, y medido de acuerdo con el método descrito en el presente documento y
- e) la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está libre de compuesto ftálico.

La presente memoria descriptiva describe una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) consistiendo en un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la invención y al menos uno o más compuestos seleccionados entre: aditivos y/o polímeros caracterizados por que dicha composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tiene:

- a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) una resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, donde la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005,
- c) una fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) inferior al 0,15 % en peso, medido de acuerdo con la norma EN 579,
- d) un valor de SCO inferior a 2000, y medido de acuerdo con el método descrito en el presente documento y
- e) la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está libre de compuesto ftálico.

Por lo tanto, esta composición no contiene cargas y/o agentes de refuerzo.

5 Para los tipos de aditivos comprendidos en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C), se hace referencia a lo que se ha descrito anteriormente. Los polímeros a usar en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) incluyen preferiblemente polímeros termoplásticos. Preferiblemente, la cantidad total de aditivos, polímeros y/o combinaciones de los mismos en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) es no superior al 5,0 % en peso, más preferiblemente no superior al 1,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,005 al 0,995 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C).

10 El índice de fluidez (MFR<sub>2</sub>) de una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min. Preferiblemente, el MFR<sub>2</sub> para dicha composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está en el intervalo de 7,0 y 20,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 7,5 a 18,0 g/10 min. El MFR<sub>2</sub> para la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se determina según la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg. Un límite inferior adecuado puede ser de 6,5 g/10 min, preferiblemente de 7,0 g/10 min, más preferiblemente de 7,5 g/10 min. Un límite superior adecuado puede ser de 25,0 g/10 min, preferiblemente de 20,0 g/10 min, más preferiblemente de 18,0 g/10 min. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados de MFR<sub>2</sub>.

15 En general, la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tiene un bajo contenido en gel expresado por la fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) medida de acuerdo con la norma EN 579 de menos del 0,15 % en peso, preferiblemente de menos del 0,10 % en peso, más preferiblemente de menos del 0,08 % en peso.

20 La resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005 y está en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, preferiblemente en el intervalo de 5,2 a 11,0 cN, más preferiblemente en el intervalo de 5,4 a 10,5 cN. Un límite inferior adecuado puede ser de 5,0 cN, preferiblemente de 5,2 cN, más preferiblemente de 5,4 cN. Un límite superior adecuado puede ser de 12,0 cN, preferiblemente de 11,0 cN, más preferiblemente de 10,5 cN. Se incluyen los valores inferior y superior de los intervalos indicados de resistencia en estado fundido F<sub>30</sub>.

25 El valor del índice de gel de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se mide con un método del Sistema de control óptico (SCO) en películas moldeadas por extrusión como se describe en la sección del método y normalmente es inferior a 2000, preferiblemente inferior a 1700, más preferiblemente inferior a 1500.

30 Se prefiere que la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tenga una extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub> medida según la norma ISO 16790: 2005, igual o superior a 200 mm/s, preferiblemente en el intervalo de 210 a 500 mm/s, más preferiblemente en el intervalo de 220 a 400 mm/s. Un límite inferior adecuado puede ser de 200 mm/s, preferiblemente de 210 mm/s, más preferiblemente de 220 mm/s. Un límite superior adecuado puede ser de 500 mm/s, preferiblemente de 400 mm/s. Se incluyen los valores inferiores y superiores indicados de los intervalos de extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub>.

35 Es preferible que la composición final de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) cumpla con los mismos requisitos que su homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) con respecto a las siguientes características: MFR<sub>2</sub>, resistencia en estado fundido F<sub>30</sub>, XHU, extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub> y que estén libres de compuestos ftálicos.

40 La composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) puede comprender además cargas y/o agentes de refuerzo. Los cargas que se utilizarán en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) incluyen, pero no se limitan a talco, carbonato de calcio, sulfato de calcio, arcilla, caolín, sílice, vidrio, sílice pirógena, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina, alúmina hidratada, como trihidrato de alúmina, microesfera de vidrio, microesfera de cerámica, harina de madera, polvo de mármol, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de zinc, sulfato de bario y/o dióxido de titanio. Los agentes de refuerzo para usar en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) incluyen, entre otros, fibras minerales, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras orgánicas y/o fibras de polímeros. Preferiblemente, la cantidad total de aditivos, polímeros, cargas, agentes de refuerzo y/o combinaciones de los mismos en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) es no superior al 5,0 % en peso, más preferiblemente no superior al 1,0 % en peso, tal como en el intervalo del 0,005 a 0,995 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C).

50 La presente memoria descriptiva también describe un proceso para producir una composición de polipropileno ramificado de cadena larga de acuerdo con la invención donde el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se mezcla con al menos uno o más compuestos seleccionados entre aditivos, polímeros, cargas, agentes de refuerzo y cualquier combinación de los mismos. Los compuestos seleccionados entre aditivos, polímeros, cargas y/o agentes de refuerzo pueden introducirse en el dispositivo de mezcla en estado fundido a través de un lote maestro, por ejemplo. La mezcla se lleva a cabo preferiblemente en un dispositivo de mezcla en estado fundido, más preferiblemente en una extrusora. Los compuestos se pueden introducir en la

extrusora a través de un alimentador lateral, por ejemplo.

La presente memoria descriptiva también describe un artículo fabricado a partir de

- 5 a) un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la presente invención y/o  
b) una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la presente invención.

10 Artículos adecuados fabricados de un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) son, por ejemplo, juguetes, empuñaduras, asas, pisos, ruedas, pies de muebles y electrodomésticos, mangueras, suministros de oficina, tubos, tapas, tapones, utensilios de cocina, tuberías, fibras, cintas o películas para electrodomésticos y aparatos. Un artículo preferido fabricado a partir de un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) es una película, por ejemplo una película orientada biaxialmente.

15 La memoria descriptiva describe además un proceso de transformación en estado fundido para producir un artículo, preferiblemente una película, comprendiendo un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga.

20 La preparación de la película se realiza mediante técnicas conocidas en la materia. Por ejemplo, la película se puede producir mediante tecnología de película fundida o película soplada. En la tecnología de película fundida, el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) fundidos se extruyen a través de una matriz de extrusión de ranura en un rodillo de enfriamiento para enfriar el polímero hasta obtener una película sólida. Normalmente, el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se comprimen y funden en primer lugar en una extrusora, siendo posible añadir ya cualquier aditivo al polímero o introducirse en esta etapa a través de un lote maestro. A continuación, la masa fundida se fuerza a través de una matriz de película plana (matriz de ranura) y la película extruida se separa en uno o más rodillos de separación, durante lo cual se enfría y se solidifica. Se ha demostrado que es particularmente favorable mantener el rodillo o rodillos de separación, por medio de los cuales la película extruida se enfría y solidifica, a una temperatura de 10 a 50 °C, preferiblemente de 10 a 40 °C, más preferiblemente de 12 a 35 °C. El producto obtenido es una película sin estirar que, si se desea, puede estirarse en una o dos direcciones.

30 En el proceso de película soplada, el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se extruyen a través de una matriz anular y se soplan en película tubular formando una burbuja que se colapsa entre los rodillos de compresión después de la solidificación. La extrusión por soplado puede efectuarse preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 160 a 240 °C. El enfriamiento puede efectuarse con agua o preferiblemente soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50 °C para proporcionar una altura de línea de congelación de 0,5 a 8 veces el diámetro de la matriz. La proporción de soplado debe estar generalmente en el intervalo de 1,5 a 4, tal como, por ejemplo, de 2 a 4, preferiblemente de 2,5 a 3,5.

Finalmente, la presente memoria descriptiva también describe el uso del homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) para producir artículos, preferiblemente una película.

## 40 Ejemplos

### I. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

#### a) Tamaño de partícula/distribución de tamaño de partícula

45 Se realizó un análisis de tamiz de acuerdo con la norma ISO 3310 en las muestras de polímero. El análisis de tamiz incluyó una columna anidada de tamices con malla metálica con los siguientes tamaños: > 20 µm, > 32 µm, > 63 µm, > 100 µm, > 125 µm, > 160 µm, > 200 µm, > 250 µm, > 315 µm, > 400 µm, > 500 µm, > 710 µm, > 1 mm, > 1,4 mm, > 2 mm, > 2,8 mm. Las muestras se vertieron en el tamiz superior teniendo las aberturas de separación más grandes. Cada tamiz inferior en la columna tiene aberturas más pequeñas que el anterior (véanse los tamaños indicados arriba). En la base está el receptor. La columna se colocó en un agitador mecánico. El agitador sacudió la columna. Después de completar la agitación, se pesó el material de cada tamiz. El peso de la muestra de cada tamiz se dividió entonces por el peso total para obtener un porcentaje retenido en cada tamiz. La distribución del tamaño

de partícula y el tamaño de partícula medio característico  $d_{50}$ , así como el tamaño de partícula superior  $d_{95}$ , se determinaron a partir de los resultados del análisis de tamiz según la norma ISO 9276-2.

#### b) Contenido de comonomero

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) se utilizó para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de la secuencia de comonomeros de los polímeros. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  cuantitativos se registraron en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizada para  $^{13}\text{C}$  a 125 °C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- $d_2$  (TCE- $d_2$ ), junto con acetilacetato de cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se seleccionó principalmente para la alta resolución y era necesaria cuantitativamente para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación convencional de un solo pulso sin el Efecto Overhauser Nuclear (EON), utilizando un ángulo de punta optimizado, 1 s de retardo de reciclaje y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  cuantitativos se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales mediante programas informáticos. Todos los cambios químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm utilizando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitía referencias comparables, incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Las señales características correspondientes a la incorporación de etileno se observaron como se describe en Cheng, HN, *Macromolecules* 17 (1984), 1950. Con señales características correspondientes a 2,1 eritro regio defectos observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, HN, *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33, 1157) se requirió la corrección de la influencia de los regio defectos en determinadas propiedades. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio defectos.

La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales en toda la región espectral en los espectros de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ . Este método fue seleccionado por su naturaleza robusta y su capacidad para dar cuenta de la presencia de regio defectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en toda la gama de contenidos de comonomeros encontrados. Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, se modificó el método de Wang et al. para reducir la influencia de las integrales distintas de cero de los sitios que se sabe que están presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno para:

$$E = 0,5(S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + 0,5(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma}))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

utilizando la misma notación utilizada en el artículo de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones utilizadas para el contenido absoluto de propileno no fueron modificadas. El porcentaje en moles de la incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{molar}] = 100 * fE$$

El porcentaje en peso de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

La distribución de la secuencia del comonomero a nivel de tríada se determinó utilizando el método de análisis de



Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método fue seleccionado por su naturaleza robusta y regiones de integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a una gama más amplia de contenidos de comonómeros.

El contenido relativo de la incorporación de etileno aislado a etileno en bloque se calculó a partir de la distribución de la secuencia de la tríada utilizando la siguiente relación (ecuación (I)):

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (I)$$

donde

I(E) es el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas a secuencias en bloque [en %];  
 fPEP es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;  
 fPEE es la fracción molar de las secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;  
 fEEE es la fracción molar de las secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra.

#### c) Fracción soluble de xileno en frío (XCS, % en peso)

La cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25,0 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 5ª edición; 2005-07-01.

#### d) 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 tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR<sub>2</sub> del polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

#### e) Resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> y extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub>

La prueba descrita en el presente documento sigue la norma ISO 16790: 2005. El comportamiento de endurecimiento por deformación se determina mediante el método descrito en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, páginas 925 a 935. El comportamiento de endurecimiento por deformación de los polímeros se analiza con un aparato Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemania) donde se alarga una hebra fundida al hacer tracción con una aceleración definida. El experimento de Rheotens simula procesos de hilado y extrusión industriales. En principio, una masa fundida se presiona o extruye a través de una matriz redonda y la hebra resultante se extrae. La tensión en el extruido se registra como una función de las propiedades de fusión y los parámetros de medición (especialmente la relación entre la salida y la velocidad de extracción, prácticamente una medida de la tasa de extensión).

Para los resultados que se presentan a continuación, los materiales se extruyeron con una extrusora de laboratorio HAAKE PolyLab y una bomba de engranajes con matriz cilíndrica (L/D = 6,0/2,0 mm). La bomba de engranajes se ajustó previamente a una velocidad de extrusión de hebra de 5 mm/s, y la temperatura de fusión se ajustó a 200 °C. La longitud de la línea de hilatura entre la matriz y las ruedas Rheotens fue de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de recogida de las ruedas Rheotens se ajustó a la velocidad de la hebra de polímero extruido (fuerza de tracción cero). A continuación se inició el experimento aumentando lentamente la velocidad de recogida de las ruedas Rheotens hasta que se rompe el filamento de polímero. La aceleración de las ruedas fue lo suficientemente pequeña como para que la fuerza de tracción se midiera en condiciones casi estables. La aceleración de extracción de la hebra fundida es de 120 mm/s<sup>2</sup>. El Rheotens fue operado 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 extracción. Los puntos finales de la curva de Rheotens (fuerza frente a la velocidad de rotación de la polea) se toman como los valores de resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> y capacidad de extracción.

#### f) Fracción XHU. Contenido de gel

La fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) se determina de acuerdo con la norma EN 579. Se pesan aproximadamente 2,0 g del polímero (m<sub>p</sub>) y se colocan en una malla de metal que se pesa, con el peso total que se representa como (m<sub>p</sub> + m). El polímero en la malla se extrae en un aparato Soxhlet con xileno en ebullición durante 5 horas. El eluyente se reemplaza por xileno fresco y se continúa hirviendo durante otra hora. Posteriormente, la malla

se seca y se pesa nuevamente ( $m_{XHU + m}$ ). La masa del xileno insoluble en caliente ( $m_{XHU}$ ) obtenida por la fórmula  $m_{XHU + m} - m_m = m_{XHU}$  se pone en relación con el peso del polímero ( $m_p$ ) para obtener la fracción de insolubles en xileno  $m_{XHU}/m_p$ .

### g) Temperatura de fusión

- 5 La temperatura de fusión,  $T_m$ , se determina por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 con un aparato de refrigeración y estación de datos con RSC TA-Instruments 2920 Dual-Cell. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre +23 y +210 °C. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) se determinará en la segunda etapa de calentamiento.

### h) Porosidad y volumen específico de poros

- 10 La porosidad y el volumen específico de poros del polímero se miden por porosimetría de mercurio según la norma DIN 66133 en combinación con la medición de densidad de helio según la norma DIN 66137-2. Las muestras se secaron primero durante 3 horas a 70 °C en una campana de calentamiento, y a continuación se almacenaron en un desecador hasta la medición. La densidad pura de las muestras se determinó en polvo molido usando helio a 25 °C en un Ultrapyknometer 1000-T de Quantachrome (DIN 66137-2). La porosimetría de mercurio se realizó en polvo no molido en un Poremaster 60-GT de Quantachrome en línea con la norma DIN 66133.
- 15

La porosidad se calcula mediante la ecuación (II):

$$\text{Porosidad [\%]} = [\text{volumen específico de poro}/(\text{volumen específico de poro} + 1/\text{densidad})] \times 100 \quad (\text{II})$$

### i) Índice de gel del Sistema de control óptico (SCO)

#### i1 Aparato

- 20 El aparato consiste en una extrusora de laboratorio ME 25/5200 V1 con tres zonas de calentamiento, un adaptador y una matriz ancha de 150 mm. La siguiente unidad incluye un rodillo de enfriamiento CR-8, de 140 mm de diámetro, incluyendo un dispositivo de calentamiento y enfriamiento Haake C40P (de 15 a 90 °C), una cámara de barrido de línea FS-5/4096 Pixel (conversión digital dinámica de imágenes en escala de grises) y una unidad de bobinado con control automático de la tensión de hasta 10 N.

#### 25 i2. Configuraciones específicas del material para la fabricación de películas

El ajuste de temperatura para las zonas de calentamiento en el cilindro y la matriz se clasifica para polipropileno de acuerdo con los intervalos MFR en tres grupos:

- Grupo 1: Cuando el MFR del polipropileno está en el intervalo de 0,3 a 2,0 g/10 min (230 °C/2,16 kg), los ajustes de temperatura para las zonas de calentamiento son 220/260/270/280/290 °C.
- 30 Grupo 2: Cuando el MFR del polipropileno está en el intervalo de 2,0 a 10 g/10 min (230 °C/2,16 kg), los ajustes de temperatura para las zonas de calentamiento son 220/230/240/250/260 °C.
- Grupo 3: Cuando el MFR del polipropileno está en el intervalo de 10 a 33 g/10 min (230 °C/2,16 kg), los ajustes de temperatura para las zonas de calentamiento son 200/220/230/240/240 °C.

#### Parámetros preestablecidos:

- 35 Velocidad de rotación (tornillo): 30 rpm  
Velocidad de extracción: 3 m/min;  
El espesor de la película es de 50 μm.

#### i3. Medición

- 40 La medición comienza: a) Después de un período de funcionamiento de aproximadamente 60 minutos, en caso de materiales similares o b) después de aproximadamente 120 min de funcionamiento, en caso de materiales altamente divergentes.

**Objetivo:** Ajuste de una película homogénea a presión de fusión y temperatura de fusión constantes. El área de medición está estandarizada a 5 m<sup>2</sup>. La medición en sí se termina automáticamente cuando se consigue el área. El informe se imprimirá simultáneamente.

#### 45 i4. Análisis

La cámara de línea detecta el número promedio de puntos de gel en una superficie de película de 1/m<sup>2</sup>. La cámara de línea está configurada para diferenciar el tamaño del punto de gel de acuerdo con la siguiente tabla.

Clase de tamaño de punto de gel	Tamaño de punto de gel	Factor de cálculo
Clase de tamaño 1	100-300 μm	factor de masa x 0,1
Clase de tamaño 2	301-600 μm	factor de masa x 1,0
Clase de tamaño 3	601-1000 μm	factor de masa x 5,0
Clase de tamaño 4	> 1000 μm	factor de masa x 10

El número de puntos de gel detectados para cada tamaño se multiplica por su factor de cálculo respectivo. La suma de todos esos valores da un valor final que se denomina índice de gel óptico.

**i5. Ejemplo:**

17 defectos    clase de tamaño 1    x 0,1 = 1,7  
 5 defectos    clase de tamaño 2    x 1,0 = 5,0  
 2 defectos    clase de tamaño 3    x 5,0 = 10,0  
 0 defectos    clase de tamaño 4    x 10,0 = 0

**Índice de gel = 16,7**

**II. Ejemplos inventivos y comparativos**

**a) Preparación del catalizador**

10 Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de mono-éter de butil propilenglicol (en una relación molar de 4/1) a un reactor de 20 l. A continuación, se añadieron lentamente a la mezcla de alcohol bien agitada 7,8 litros de una solución al 20 % en tolueno de BEM (butil etil magnesio) proporcionada por Crompton GmbH. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C y la mezcla se continuó a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

Se mezclaron 21,2 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 ml de citraconato de bis (2-etilhexilo) durante 5 min. Después de mezclar, el complejo de Mg obtenido se usó inmediatamente en la preparación del componente catalítico.

20 Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. Se añadieron 26,0 g del complejo de Mg preparado anteriormente en 30 minutos, manteniendo la temperatura a 25 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex® 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447™. A continuación se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. La mezcla continuó durante 30 minutos a 25 °C, después de lo cual la temperatura del reactor se elevó a 90 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Después, se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 15 minutos a 90 °C. El material sólido se lavó 5 veces: los lavados se realizaron a 80 °C con agitación durante 30 minutos a 170 rpm. Después de que la agitación se detuvo, la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 20-30 minutos y se prosiguió con el uso de un sifón.

Lavado 1: el lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donador.

Lavado 2: el lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de TiCl<sub>4</sub> y 1 ml de donador.

30 Lavado 3: el lavado se realizó con 100 ml de tolueno.

Lavado 4: el lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: el lavado se realizó con 60 ml de heptano durante 10 minutos de agitación.

Después se detuvo la agitación y se dejó que la mezcla de reacción sedimentase durante 10 minutos mientras que se reducía la temperatura a 70 °C con el uso posterior de un sifón, seguido de burbujeo con N<sub>2</sub> durante 20 minutos

para dar un polvo sensible al aire.

### b) Polimerización

5 Los ejemplos inventivos EI1 e EI2 se produjeron en una planta piloto con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y un reactor de fase gaseosa. El componente de catalizador sólido descrito anteriormente se usó para los ejemplos inventivos EI1 e EI2 junto con trietil-aluminio (TEAL) como co-catalizador y dicitlopentildimetoxisilano (D-donador) como donador externo. La relación de co-catalizador a donador, la relación de co-catalizador a titanio y las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 1. El ejemplo comparativo EC1 es un homopolímero de polipropileno basado en un catalizador de Ziegler-Natta de 3ª generación sin donador interno y con el uso de metacrilato de metilo como donador externo.

10

**Tabla 1** - Polimerización y propiedades del polímero

		EI1	EI2	EC1
<i>Polimerización</i>				
Relación de Co/DE	mol/mol	20,1	20,1	
Relación de Co/Ti	mol/mol	70,4	367,6	
<i>Bucle (Reactor 1)</i>				
Tiempo	h	0,5	0,5	
Temperatura	°C	75	75	
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	5,1	5,3	
XCS	% en peso	2,1	2,0	
Contenido de C <sub>2</sub>	% en peso	0,6	0,0	
Relación de H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	1,1	1,1	
Relación de C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	1,3	0	
cantidad	% en peso	44	43	
<i>GPR (Reactor 2)</i>				
Tiempo	h	2,0	2,0	
Temperatura	°C	80	80	
Presión	kPa	2600	2600	
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	3,9	6,2	
Contenido de C <sub>2</sub>	% en peso	0,5	0,0	
Relación de H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	10,5	15,7	
Relación de C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/kmol	0,6	0,0	
cantidad	% en peso	56	57	
<i>Propiedades del polvo</i>				
porosidad	%	11,5	11,5	7,7
volumen específico de poro	cm <sup>3</sup> /g	0,155	0,155	0,1
tamaño medio de partícula d50	µm	320	510	420
tamaño de partícula superior d95	µm	790	820	1130
<i>Propiedades del polímero</i>				
Contenido de etileno	% en peso	0,5	0,0	0,0
Contenido I(E)	%	62,5	-	-
XCS	% en peso	2,3	1,7	3,0

		EI1	EI2	EC1
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	3,2	5,8	3,0
T <sub>m</sub> (DSC)	°C	159	164	163

De la Tabla 1 se puede deducir que el ejemplo comparativo (EC1) no cumple los requisitos de porosidad y el volumen específico de poros necesarios para el material de la invención.

5 La modificación reactiva de los polvos de polímero descritos en la Tabla 1 se realizó de acuerdo con la descripción del proceso de la patente EP 2520425, como ya se ha mencionado anteriormente. Tanto el butadieno (BD) como el peróxido (POX) se mezclaron previamente con el polvo de polímero antes de la etapa de mezcla en estado fundido en un mezclador horizontal con agitador de paletas a una temperatura de 65 °C, manteniendo un tiempo de residencia promedio de 15 minutos. La cantidad de BD y POX se basa en la cantidad total de homopolímero y/o copolímero de propileno. La premezcla se transfirió bajo una atmósfera inerte a una extrusora de doble tornillo de rotación simultánea de tipo Theyson TSK60 con un diámetro de tambor de 60 mm y una relación L/D de 48 equipada con un tornillo mezclador de alta intensidad con tres zonas de amasado y una configuración de desgasificación de dos etapas. Se seleccionó un perfil de temperatura de fusión con una temperatura inicial T1 = 240 °C en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 = 280 °C en la última zona de amasado y una temperatura final T3 = 230 °C en la zona de la matriz. Todas las temperaturas se definen como temperaturas del tambor. La velocidad del tornillo se fijó a 350 rpm.

Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante se granuló después de la solidificación de las hebras en un baño de agua en un granulador de hebras a una temperatura del agua de 40 °C. Las condiciones de reacción y las propiedades de la composición resultante se resumen en la Tabla 2.

20 De la Tabla 2 se puede deducir que las composiciones de polipropileno según la invención presentan valores de SCO mucho más bajos que las composiciones comparativas.

**Tabla 2** - Modificación reactiva y propiedades de la composición

		EI3	EI4	EC2	EC3
Polímero a base de polvo		EI1	EI2	EC1	EC1
<i>Datos del proceso</i>					
Velocidad del tornillo	rpm	450	450	450	450
Rendimiento	kg/h	200	200	200	200
Nivel de POX	% en peso	0,675	0,690	0,675	0,690
Nivel de BD	% en peso	1,4	1,4	1,4	1,4
<i>Propiedades de la composición</i>					
MFR2	g/10 min	10,3	16,5	9,7	11,1
F <sub>30</sub>	cN	7,8	6,0	9,6	7,4
v <sub>30</sub>	mm/s	252	264	256	250
XHU	% en peso	0,03	0,04	0,12	0,09
Valor de SCO	-	275	874	4679	2424

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para producir un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP), donde el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PPP)

- 5 (a) tiene un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> y cualquier combinación de los mismos y un contenido de comonomero en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso,
- (b) tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133,
- (c) tiene una resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, donde la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> del b-PP se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005,
- 10 (d) tiene una fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) de menos del 0,08 % en peso, según la norma EN 579 y
- (e) está libre de compuestos ftálicos;

el proceso comprendiendo las etapas:

- 15 producir un homopolímero o copolímero de propileno que tenga un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> y cualquier combinación de los mismos, con un contenido de comonomero en el intervalo del 0,1 al 7,0 % en peso, en un proceso de polimerización en presencia de un sistema catalítico comprendiendo: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT), el catalizador que contiene un donador interno, b) opcionalmente un co-catalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (DE) y, en caso de estar presente, la relación molar [Co/DE] del co-catalizador (Co) al donador externo (DE)
- 20 está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y donde la relación molar [Co/MT] del cocatalizador (Co) al metal de transición del Grupo 4 a 6 (MT) está en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol; donde el polvo de homopolímero o copolímero de propileno resultante tiene

- (a) una porosidad superior al 8,0 %,
- (b) un tamaño de partícula medio d<sub>50</sub> en el intervalo de 150 a 1500 μm,
- 25 (c) un tamaño de partícula superior d<sub>95</sub> en el intervalo de 500 a 4000 μm y donde el donador interno comprendido en el catalizador de Ziegler-Natta (a) es un compuesto no ftálico; y

mezclar dicho homopolímero o copolímero de propileno con un agente de formación de radicales libres que se descomponga térmicamente y, opcionalmente, con al menos un compuesto funcionalmente insaturado a una temperatura de 20 a 100 °C durante al menos 2 minutos para formar un material premezclado y mezclar por fusión el material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180 a 300 °C para obtener dicho homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP).

2. Proceso según la reivindicación 1, donde el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) tiene una extensibilidad en estado fundido v<sub>30</sub>-A igual o superior a 200 mm/s, donde la extensibilidad en fundido v<sub>30</sub> se mide según la norma ISO 16790: 2005.

35 3. Proceso según las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo además la etapa: mezclar el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) con al menos uno o más compuestos seleccionados entre:

- (a) aditivos,
- (b) polímeros,
- 40 (c) cargas,
- (d) agentes de refuerzo, y
- (e) cualquier combinación de a), b), c) y d),

para producir una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C).

45 4. Proceso según la reivindicación 3, donde la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tiene

- (a) un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230 °C) en el intervalo de 6,5 a 25,0 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ISO 1133,
- (b) una resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> en el intervalo de 5,0 a 12,0 cN, donde la resistencia en estado fundido F<sub>30</sub> se mide de acuerdo con la norma ISO 16790: 2005,
- 50 (c) una fracción de xileno insoluble en caliente (XHU) inferior al 0,08 % en peso, medido de acuerdo con la norma EN 579,
- (d) un valor de SCO inferior a 2000, medido de acuerdo con el método descrito en el presente documento, y
- (e) la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está libre de compuestos ftálicos.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto no ftálico se selecciona entre (di)ésteres de ácidos (di)carboxílicos no ftálicos donde el (di)éster pertenece al grupo comprendiendo malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y derivados de cualquiera de ellos y/o mezclas de cualquiera de ellos.