

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 781**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 8/50 (2006.01)

D04H 1/4291 (2012.01)

D04H 1/544 (2012.01)

D04H 1/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014** **E 14197889 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 3034522**

54 Título: **Uso de una composición de polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FIEBIG, JOACHIM;
VAN PARIDON, HENK;
WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
SARS, WILHELMUS HENRICUS ADOLF y
TYNYS, ANTTI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 720 781 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

Uso de una composición de polipropileno

5 La presente invención se refiere a bandas sopladas por fusión que no tienen pasadas ni propiedades de barrera mejoradas. Las bandas sopladas por fusión de la invención están hechas de un denominado propileno de "reología controlada" (CR-PP), cuya viscosidad se redujo sin el uso de un peróxido.

Antecedentes

10 Una banda soplada por fusión, que es una estructura no tejida que consiste en fibras sopladas por fusión, se fabrica normalmente en un procedimiento de una etapa en el que una resina termoplástica fundida se sopla con aire a alta velocidad a partir de la punta de una boquilla de extrusora sobre una cista transportadora o un tamiz de captación para formar una banda autoadhesiva de fibras finas. La temperatura de procesamiento es un factor en las propiedades finales del material textil. La temperatura de procesamiento "óptima" es una a la que se logran propiedades ideales del material textil tales como pocas pasadas con buen tacto y altas propiedades de barrera, o buenas propiedades de filtración.

15 La calidad de la banda está controlada por muchos factores tales como la uniformidad de la distribución de fibras en la corriente de aire y el ajuste de otras variables de fabricación tales como la temperatura de procesamiento. Otro factor que controla la calidad del material textil son las propiedades del polipropileno. Varios defectos pueden resultar de una mala selección de las propiedades físicas del polímero tales como estriado, pelusilla y pasada. Las pasadas son cuentas polipropileno de tamaño milimétrico en el material textil que afectan a la porosidad, uniformidad y tacto (textura) del material textil, y son una causa principal de un material textil de baja calidad. La presencia de pasadas disminuye la cabeza hidráulica de la banda, que es una medida indirecta de la porosidad es proporcional a la barrera a los líquidos del material textil.

20 Se usan ampliamente bandas sopladas por fusión en la industria y la higiene y filtración, para las que las propiedades clave son las propiedades de barrera, lo que significa eficacia de cabeza hidráulica (barrera a los líquidos/agua) y filtración (con partículas).

25 Aunque pueden emplearse muchos tipos de polímeros para materiales textiles y fibras sopladas por fusión, el polipropileno es uno de los polímeros más comúnmente usado.

30 Los polipropilenos se producen usando catalizadores de metaloceno o catalizadores de Ziegler-Natta heterogéneos. Generalmente, las resinas de PP comerciales tienen una distribución de peso molecular (MWD) amplia como resultado de la amplia distribución de sitios activos en el catalizador. La MWD es una característica difícil de controlar, especialmente cuando están usándose catalizadores de Ziegler-Natta.

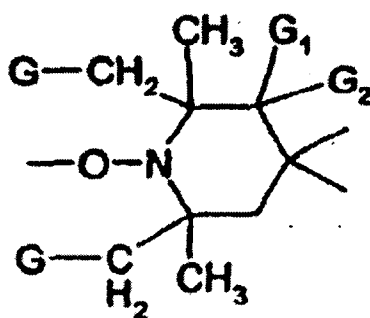
35 Debido a que la MWD determina significativamente las propiedades y el rendimiento en el procesamiento, esta característica debe controlarse. El control de MWD del PP en reactores convencionales es difícil debido a que requiere la adición de terminadores de cadena y agentes de transferencia de cadena. Estas operaciones disminuyen la producción del reactor y a menudo no son económicas. Por tanto, como alternativa, este control se logra por medio de una operación tras el reactor que se conoce comúnmente como degradación de polipropileno (PP).

40 La degradación de PP es un procedimiento bien conocido en la ingeniería de procesamiento de polímeros y la industria de los plásticos. Su importancia se basa en el hecho de que descomponiendo térmicamente y, como resultado, reduciendo la longitud de la cadena de carbono del PP, pueden obtenerse diferentes productos con propiedades reológicas controladas. Debido a eso, estos productos se denominan propilenos de reología controlada (CR-PP).

En general, se ha concluido que las resinas de CR-PP tienen menor peso molecular, MWD más estrecha y viscosidad reducida. El proceso de degradación necesita lo que se denomina un "iniciador de radicales".

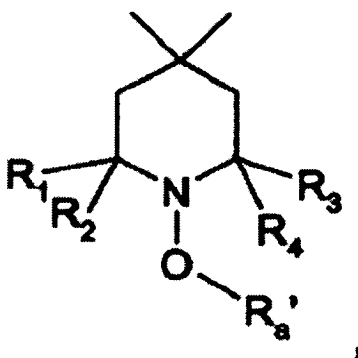
45 Esta es una sustancia química que, en circunstancias particulares, promoverá la formación de radicales libres que inducen degradación de la cadena. Especialmente para las resinas de PP, los peróxidos han prevalecido como iniciadores de radicales libres; se han producido industrialmente resinas de CR-PP durante años usando procesos de extrusión reactivos que emplean peróxidos como iniciadores de radicales libres. Pero también el uso de ésteres de hidroxilamina como otra fuente de radicales libres se conoce desde hace algunos años.

50 El documento WO 97/49737 describe un procedimiento para reducir el peso molecular de polímeros a temperaturas por encima de 280°C usando los denominados compuestos de NOR-HALS (HALS: estabilizadores de luz de aminas impedidas) que contienen el grupo:



en el que G es hidrógeno o metilo y G_1 y G_2 son cada uno hidrógeno, metilo o son juntos oxo. Estos compuestos de NORHALS conocidos producen degradación de polímeros apreciable sólo a temperaturas por encima de $280^\circ C$.

- 5 El documento WO 01/90113 da a conocer un procedimiento para reducir el peso molecular de polipropileno, copolímeros de propileno o combinaciones de polipropileno, en los que un éster de hidroxilamina de fórmula:

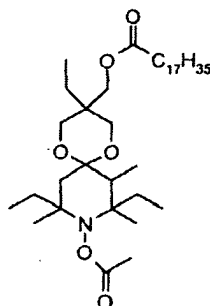


en la que entre otros $R_{a'}$ es un radical monoacilo y $R_1 - R_4$ son sustituyentes de alquilo; se añade a los polímeros de polipropileno que van a degradarse, y la mezcla se calienta hasta temperaturas por debajo de $280^\circ C$.

- 10 Según el documento WO 2007/126994 puede usarse cualquier éster de hidroxilamina conocido en la técnica para reducir el peso molecular o reducir la viscosidad de compuestos de poliolefina, particularmente polímeros de propileno. Se remite al documento WO 01/90113, en donde se describen en general tales ésteres de hidroxilamina adecuados. Además se establece que un éster de hidroxilamina preferible es Irgatec® CR76, vendido comercialmente por Ciba Speciality Chemicals Corporation (ahora por BASF). El polipropileno degradado se usa para elementos de filtro no tejidos.

- 15 El documento WO 2007/126994 no dice nada sobre el problema de la formación de pasadas.

Además, el documento EP 1 786 861 da a conocer el uso de ésteres de hidroxilamina tal como se describe en el documento WO 01/90113, especialmente un éster de hidroxilamina de fórmula



junto con un compuesto de azufre, como el tio-compuesto 1 ("Tio-1") de fórmula

- 20

para degradar polímeros de polipropileno a temperaturas de extrusión en estado fundido inferiores, como 250°C. El documento EP 1 786 861 no dice nada en absoluto sobre el uso de tales polímeros de viscosidad reducida para bandas sopladas por fusión y los problemas de formación de pasadas.

5 Normalmente para la fabricación de webs y fibras sopladas por fusión se usan polímeros de polipropileno que se han preparado usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN); especialmente catalizadores de Ziegler-Natta (ZN) que comprenden una clase específica de donadores internos, concretamente compuestos de ftalato. Sin embargo, algunos de estos compuestos están bajo sospecha de generación de efectos negativos para la salud y el medio ambiente y probablemente se prohibirán en la Unión Europea en el futuro. Además, hay una demanda creciente en el mercado de "propileno libre de ftalato" adecuado para aplicaciones de fibras en el mercado de la higiene / cuidado personal y en el campo de la filtración.

10 Por otro lado, el rendimiento de bandas no tejidas de polipropileno basadas en fibras sopladas por fusión (MB) o materiales textiles SMS (no tejidos hilados/soplados por fusión/ no tejidos hilados) todavía necesita mejorarse. Por ejemplo, se desean evitar pasadas y una cabeza hidráulica (barrera al agua) mejorada de estos sistemas.

15 Por tanto, aunque las bandas sopladas por fusión hechas del denominado propileno de "reología controlada" (CR-PP), cuya viscosidad se redujo o bien mediante el uso de peróxidos o bien mediante el uso de un éster de hidroxilamina, se conocen desde hace bastantes años en la técnica, existe todavía la necesidad de mejora de la calidad de la banda, evitando la presencia de pasadas y mejorando las propiedades de barrera.

Sumario de las presentes invenciones

20 La presente invención se refiere al uso de una composición de polipropileno tal como se define en el presente documento para mejorar la calidad de bandas sopladas por fusión caracterizadas por la ausencia de pasadas.

Por tanto, la presente invención se refiere en un primer aspecto al uso de una composición de polipropileno que comprende

(A) un polímero de polipropileno, polimerizado en presencia de

25 a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico,

b) un cocatalizador (Co), y

c) un donador externo (ED),

preferiblemente un homopolímero de propileno y

30 (B) opcionalmente un agente de nucleación polimérico,

en la que la composición de polipropileno tiene

(i) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C/2,16 kg) medida según la norma ISO 1133 de 20 a 5000 g/10min y

(ii) una temperatura de fusión T_m entre $\geq 130^\circ\text{C}$ y $\leq 170^\circ\text{C}$ y

35 (iii) una distribución de peso molecular (MWD) > 2 y

(iv) en la que la viscosidad de la composición de polipropileno se ha reducido usando un éster de hidroxilamina o un compuesto de azufre, preferiblemente un éster de hidroxilamina,

para mejorar la calidad de bandas sopladas por fusión caracterizadas por la ausencia de pasadas.

40 Las bandas sopladas por fusión pueden comprender fibras sopladas por fusión compuestas por al menos el 80% en peso de la composición de polipropileno y la banda soplada por fusión está preferiblemente libre de pasadas y tiene una cabeza hidráulica (3ª caída, cm de H₂O resp. mbar), medida según la prueba convencional WSP 80.6 (09), de una banda soplada por fusión (producida con una temperatura del fundido de 270°C) que tiene un peso por área unitaria de $9,5 \pm 1,0$ g/m², de al menos 80 mbar y de una banda soplada por fusión (producida con una temperatura del fundido de 290°C) que tiene un peso por área unitaria de $9,5 \pm 1,0$ g/m², de al menos 130 mbar.

45 La viscosidad de la composición de polipropileno puede haberse reducido con una razón de reducción de la viscosidad [MFR_2 final (230°C/2,16 kg) / MFR_2 inicial (230°C/2,16 kg)] de 5 a 50, en la que " MFR_2 final (230°C/2,16 kg)" es la MFR_2 (230°C/2,16 kg) de la composición de polipropileno después de la reducción de la viscosidad y " MFR_2 inicial (230°C/2,16 kg)" es la MFR_2 (230°C/2,16 kg) de la composición de polipropileno antes de la reducción de la viscosidad.

La banda soplada por fusión puede caracterizarse por las siguientes razones:

(a) una razón de peso molecular (M_w) de M_w de la banda con respecto a M_w de la composición de polipropileno $M_w(\text{banda})/M_w(\text{PP}) < 1$ y

5 (b) una razón de distribución de peso molecular (MWD) de MWD de la banda con respecto a MWD de la composición de polipropileno $MWD(\text{banda})/MWD(\text{PP}) < 1$

La reducción de la viscosidad se realizó usando un éster de hidroxilamina o un compuesto de azufre, preferiblemente usando un éster de hidroxilamina o un compuesto de mercaptano y más preferiblemente usando un éster de hidroxilamina.

10 La composición de polipropileno está preferiblemente libre de compuestos ftálicos así como sus respectivos productos de descomposición.

15 El polímero de polipropileno se ha polimerizado en presencia de a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico; b) un cocatalizador (Co) y c) un donador externo (ED). Lo más preferido es que a) el donador interno (ID) se seleccione de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato; b) la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] sea de 5 a 45.

20 El polímero de polipropileno se produce preferiblemente en al menos un reactor (R1) o en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), mediante el cual en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de polímero de polipropileno (PP1), que se transfiere posteriormente al segundo reactor opcional (R2), y en el que en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción de polímero de polipropileno (PP2) en presencia de la primera fracción de polímero de polipropileno (PP1).

25 Un artículo que comprende la banda soplada por fusión se selecciona del grupo que consiste en medios de filtración, pañales, toallitas sanitarias, protegeslips, productos para la incontinencia de adultos, ropa protectora, máscaras de protección respiratorias, batas quirúrgicas, guantes quirúrgicos y ropa quirúrgica en general.

A continuación se describe la invención en más detalle.

La composición de polipropileno según la presente invención comprende como componente (A) un homopolímero de propileno y como componente opcional (B) un agente de nucleación polimérico.

30 Componente (A): Polímero de polipropileno

Como componente (A), se usa un polímero de polipropileno. Polímeros de polipropileno adecuados son homopolímeros de polipropileno o copolímeros de propileno al azar, incluyendo terpolímeros.

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

La expresión "copolímero de propileno al azar" se entiende preferiblemente como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades que pueden derivarse de

40 (a) propileno

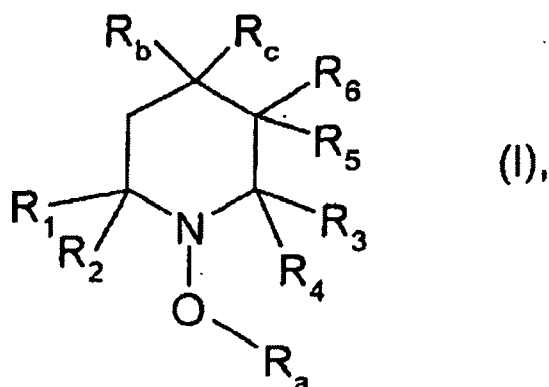
y

(b) etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} .

45 Por tanto el copolímero - o terpolímero de propileno según esta invención comprende preferiblemente monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero o terpolímero de propileno según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero o terpolímero de propileno de esta invención comprende, además de propileno, unidades que pueden derivarse de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno según esta invención comprende unidades que

50 pueden derivarse de etileno y propileno.

- Adicionalmente se aprecia que el copolímero o terpolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido en comonomeros que está en el intervalo del 1,0 a por debajo del 20,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 1,5 a por debajo del 10,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,0 a por debajo del 9,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 8,5% en peso.
- 5 Un requisito del polímero de polipropileno (respectivamente composición) es una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C/2,16 kg) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de 20 a 5000 g/10min, preferiblemente en el intervalo de 30 a 3000 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 2500 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 400 y 2000 g/10min.
- 10 Por tanto el polímero de polipropileno (respectivamente composición) tiene un peso molecular Mw (medido con GPC) tras la reducción de la viscosidad de menos de 180000 g/mol, preferiblemente menos de 160000 g/mol, más preferiblemente menos de 150000 g/mol y lo más preferiblemente menos de 140000 g/mol.
- La viscosidad del polímero de polipropileno (respectivamente la composición) adecuado para la presente invención se reduce.
- 15 Por tanto la velocidad de flujo del fundido (230°C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente composición) antes de la reducción de la viscosidad es mucho más baja, como desde 2 hasta 500 g/10 min. Por ejemplo, la velocidad de flujo del fundido (230°C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente composición) antes de la reducción de la viscosidad es de desde 3 hasta 450 g/10 min, como desde 5 hasta 400 g/10 min.
- 20 Preferiblemente la viscosidad del polímero de polipropileno (respectivamente composición) se ha reducido con una razón de reducción de la viscosidad [MFR₂ final (230°C/2,16 kg) / MFR₂ inicial (230°C/2,16 kg)] de 5 a 50, en la que "MFR₂ final (230°C/2,16 kg)" es la MFR₂ (230°C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente composición) tras la reducción de la viscosidad y "MFR₂ inicial (230°C/2,16 kg)" es la MFR₂ (230°C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente composición) antes de la reducción de la viscosidad.
- 25 Más preferiblemente, la viscosidad del polímero de polipropileno (respectivamente composición) se ha reducido con una razón de reducción de la viscosidad [MFR₂ final (230°C/2,16 kg) / MFR₂ inicial (230°C/2,16 kg)] de 5 a 25. Incluso más preferiblemente, la viscosidad del polímero de polipropileno (respectivamente composición) se ha reducido con una razón de reducción de la viscosidad [MFR₂ final (230°C/2,16 kg) / MFR₂ inicial (230°C/2,16 kg)] de 5 a 15.
- 30 Tal como se mencionó anteriormente, una característica esencial es que la viscosidad del polímero de polipropileno (respectivamente composición) se ha reducido.
- El experto en la técnica conoce dispositivos de mezclado preferidos adecuados para la reducción de la viscosidad y pueden seleccionarse entre otros de amasadoras discontinuas o continuas, extrusoras de doble husillo y extrusoras de un solo husillo con secciones de mezclado especiales y amasadoras conjuntas y similares.
- 35 La etapa de reducción de la viscosidad según la presente invención se realiza sin ningún peróxido.
- La etapa de reducción de la viscosidad se realiza con un éster de hidroxilamina o un compuesto de azufre como fuente de radicales libres (agente de reducción de la viscosidad), preferiblemente la etapa de reducción de la viscosidad se realiza con un éster de hidroxilamina como fuente de radicales libres (agente de reducción de la viscosidad).
- 40 Mediante la reducción de la viscosidad del polímero de polipropileno según la presente invención, la distribución de masa molar (MWD) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o se cortan más fácilmente y la masa molar M disminuirá, correspondiente a un aumento de MFR₂. La MFR₂ aumenta con el aumento en la cantidad de éster de hidroxilamina o compuesto de azufre que se usa.
- 45 En el estado de la técnica se conocen agentes de reducción de la viscosidad adecuados seleccionados del grupo de ésteres de hidroxilamina art, por ejemplo tal como se describe en el documento WO 2007/126994, en donde se establece que puede usarse cualquier éster de hidroxilamina conocido en la técnica por reducir el peso molecular o romper la viscosidad de compuestos de poliolefina, particularmente polímeros de propileno. Tales ésteres de hidroxilamina adecuados se describen en general en el documento WO 01/90113.
- 50 Un agente de reducción de la viscosidad preferido seleccionado del grupo de ésteres de hidroxilamina es Irgatec® CR76, vendido comercialmente por Ciba Speciality Chemicals Corporation (ahora por BASF), que también se menciona en el documento WO 2007/126994.
- Ésteres de hidroxilamina preferidos son compuestos de fórmula



en la que R_a representa acilo;

uno de R_b y R_c representa hidrógeno y el otro representa un sustituyente; o

R_b y R_c representan ambos hidrógeno o sustituyentes idénticos o diferentes; o

5 R_b y R_c representan juntos oxígeno;

R_1 - R_4 representan cada uno alquilo C_1 - C_6 ; y

R_5 y R_6 representan cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o arilo C_6 - C_{10} ; o R_5 y R_6 juntos representan oxígeno.

10 En el éster de hidroxilamina (I) el término acilo con respecto a la definición de R_a representa preferiblemente un radical acilo seleccionado del grupo que consiste en $-C(=O)-H$, $-C(=O)$ -alquilo C_1 - C_{19} , $-C(=O)$ -alquenoilo C_2 - C_{19} , $-C(=O)$ -alquenoil C_2 - C_4 -arilo C_4 - C_{10} , $-C(=O)$ -arilo C_6 - C_{10} , $-C(=O)$ -O-alquilo C_1 - C_6 , $-C(=O)$ -O-arilo C_6 - C_{10} , $-C(=O)$ -NH-alquilo C_1 - C_6 , $-C(=O)$ -NH-arilo C_6 - C_{10} y $-C(=O)$ -N(alquil C_1 - C_6)₂;

15 alquilo C_1 - C_{19} en el grupo acilo R_a es, por ejemplo, alquilo C_1 - C_6 , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o isopropilo o n-, sec- o terc-butilo o pentilo o hexilo ramificado o de cadena lineal, o alquilo C_7 - C_{19} , por ejemplo heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, terc-nonilo, decilo o undecilo ramificado o de cadena lineal, o alquilo C_{11} - C_{19} de cadena lineal, que junto con el radical $-C(=O)-$ forma alcanóilo C_{14} - C_{20} que tiene un número par de átomos de C, por ejemplo lauroílo (C_{12}), miristoílo (C_{14}), palmitoílo (C_{16}) o estearoílo (C_{18}). Arilo C_6 - C_{10} es, por ejemplo, monoarilo o diarilo carbocíclico, preferiblemente monoarilo, por ejemplo fenilo, que puede estar monosustituido o disustituido por sustituyentes adecuados, por ejemplo alquilo C_1 - C_4 , por ejemplo metilo, etilo o terc-butilo, alcoxilo C_1 - C_4 , por ejemplo metoxilo o etoxilo, o halógeno, por ejemplo cloro. En el caso de disustitución, se prefieren las posiciones 2 y 6.

20 El radical acilo mencionado anteriormente R_a puede estar sustituido en las valencias libres por sustituyentes adecuados, por ejemplo flúor o cloro, y es preferiblemente formilo, acetilo, trifluoroacetilo, pivaloílo, acrilóilo, metacrilóilo, oleoílo, cinamoílo, benzoílo, 2,6-xiloílo, terc-butoxicarbonilo, etilcarbamoílo o fenilcarbamoílo.

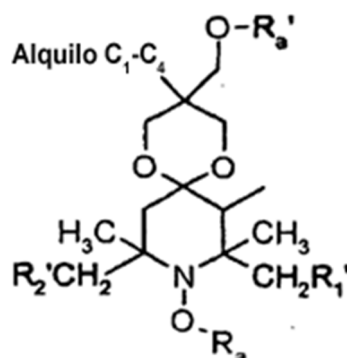
Alquilo C_1 - C_6 como R_1 - R_4 es preferiblemente alquilo C_1 - C_4 , en particular alquilo C_1 - C_2 , por ejemplo metilo o etilo.

25 En realizaciones preferidas, R_1 - R_4 son metilo o etilo. Alternativamente, desde uno hasta tres sustituyentes R_1 - R_4 son etilo. Los sustituyentes restantes son entonces metilo.

R_5 y R_6 son preferiblemente hidrógeno. Alquilo C_1 - C_6 o arilo C_6 - C_{10} como R_5 y R_6 son preferiblemente metilo o fenilo.

30 Los ésteres de hidroxilamina (I) se conocen o pueden prepararse mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante acilación del correspondiente compuesto de $>N-OH$ en una reacción de esterificación habitual con un ácido R_a-OH que introduce el grupo R_a y corresponde a un grupo acilo seleccionado, por ejemplo, del grupo que consiste en $-C(=O)-H$, $-C(=O)$ -alquilo C_1 - C_{19} , $-C(=O)$ -alquenoilo C_2 - C_{19} , $-C(=O)$ -alquenoil C_2 - C_4 -arilo C_6 - C_{10} , $-C(=O)$ -arilo C_6 - C_{10} , $-C(=O)$ -O-alquilo C_1 - C_6 , $-C(=O)$ -O-arilo C_6 - C_{10} , $-C(=O)$ -NH-alquilo C_1 - C_6 , $-C(=O)$ -NH-arilo C_6 - C_{10} y $-C(=O)$ -N(alquil C_1 - C_6)₂, o un derivado funcional reactivo de los mismos, por ejemplo el haluro de ácido R_a-X , por ejemplo el cloruro de ácido, o anhídrido, por ejemplo $(R_a)_2O$. Los ésteres de hidroxilamina (I) y métodos para su preparación se describen en el documento WO 01/30113.

35 Un éster de hidroxilamina (I) preferido se selecciona del grupo que consiste en derivados de amina impedidos estéricamente de fórmula:

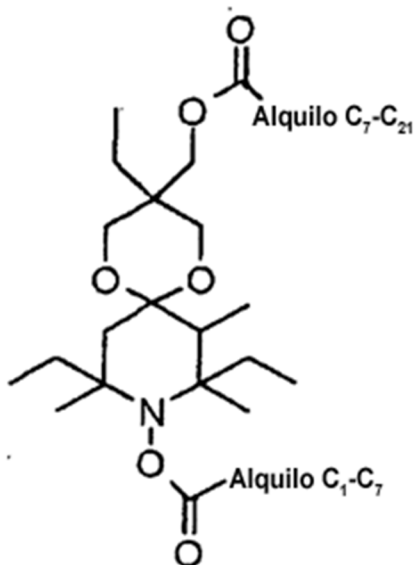


en la que R₁' y R₂' independientemente entre sí representan hidrógeno o metilo;

R_a representa alcanoílo C₁-C₈; y

R_a' representa alcanoílo C₈-C₂₂.

- 5 Según una realización más preferida el éster de hidroxilamina (I) se selecciona del grupo que consiste en derivados de amina impedidos estéricamente de fórmula:



Lo más preferido es un compuesto de la fórmula anterior, en la que el grupo alquilo es un grupo C₁₇. Un compuesto de este tipo está disponible comercialmente con el nombre comercial Irgatec® CR76.

- 10 Las cantidades adecuadas de éster de hidroxilamina que van a emplearse según la presente invención las conoce en principio el experto en la técnica y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de composición de polipropileno y/o homopolímero de propileno que va a someterse a reducción de la viscosidad, el valor de MFR₂ (230°C/2,16 kg) de la composición de polipropileno y/o el homopolímero de propileno que va a someterse a reducción de la viscosidad y la MFR₂ diana deseada (230°C/2,16 kg) del producto que va a obtenerse.
- 15 El éster de hidroxilamina se añade preferiblemente en forma de un lote maestro que contiene estos compuestos en una matriz de polímero en una concentración de, por ejemplo, desde aproximadamente el 0,01 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 8,0% en peso.

- 20 Compuestos de azufre adecuados son por ejemplo tioles de fórmula R₁-S-H y disulfuros de fórmula R₁-S-S-R₁, conocidos por ejemplo del documento EP 1 786 861 (tioles) o de Lalevée *et al.*, Macromol. Chem. Phys. 2009, 210, 311-319 (tioles y disulfuros).

Los compuestos de azufre se conocen o pueden obtenerse mediante métodos conocidos.

Un sustituyente orgánico R₁, que está unido al/a los átomo(s) de azufre con un átomo de carbono, es, por ejemplo, alquilo C₈-C₂₂, hidroxi-alquilo C₂-C₈, mercapto-alquilo C₂-C₈, mercapto-alquilo C₈-C₂₀ interrumpido por al menos un -NH-, mercapto-alquilo C₈-C₁₈ sustituido por al menos un hidroxilo, arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀ sustituido por al menos

un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄, 4-tiofenilo y 3-metil-4-tiofenilo, o aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄.

5 R₁ definido como alquilo C₈-C₂₂ es alquilo C₈-C₁₈ ramificado o de cadena lineal por ejemplo n-octilo, tipos de isoocitilo, por ejemplo 3,4-, 3,5- o 4,5-dimetil-1-hexilo o 3- o 5-metil-1-heptilo, otros tipos de octilo ramificados, tales como 1,1,3,3-tetrametilbutilo o 2-etilhexilo, n-nonilo, 1,1,3-trimetilhexilo, n-decilo, n-undecilo, 1-metilundecilo, 2-n-butyl-n-octilo, isotridecilo, 2-n-hexil-n-decilo, 2-noctil-n-dodecilo o alquilo C₁₂-C₁₉ de cadena lineal, por ejemplo laurilo (C₁₂), miristilo (C₁₄), cetilo (C₁₆) o n-octadecilo (C₁₈).

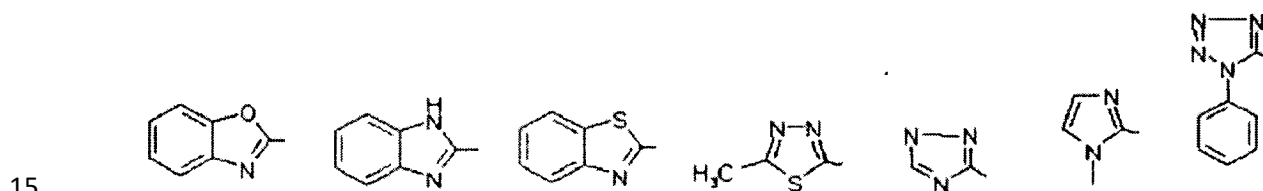
R₁ definido como hidroxi-alquilo C₂-C₈ es , por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2- o 3-hidroxipropilo, 4-hidroxi-2-hexilo o 4-hidroxi-3-hexilo.

10 R₁ definido como mercapto-alquilo C₂-C₈ es, por ejemplo, alquilo C₂-C₈ sustituido en el átomo de carbono terminal por un grupo tiol (mercapto), por ejemplo 6-mercapto-n-hexilo o 5-mercapto-n-pentilo.

R₁ definido como arilo C₆-C₁₀ es preferiblemente fenilo.

R₁ definido como aril C₆-C₁₀-alquilo C₁-C₄ es, por ejemplo, bencilo, fen-1-etilo o fenil-2-etilo.

O R₁ que está unido al/a los átomo(s) de azufre con un átomo de carbono puede tener las siguientes estructuras



Compuestos de azufre preferidos son tioles, en los que R₁ es un alquilo C₈-C₁₈ ramificado o de cadena lineal.

El compuesto de azufre más preferido es 1-octadecanotiol.

La reducción de la viscosidad se realiza con el uso de un éster de hidroxilamina, tal como se describió anteriormente, o con el uso de un compuesto de azufre, tal como se describió anteriormente.

20 Más preferiblemente la reducción de la viscosidad se realiza con el uso de un éster de hidroxilamina.

Normalmente, la reducción de la viscosidad según la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento de la velocidad de flujo del fundido. Durante la reducción de la viscosidad, cadenas de masa molar superior del producto de partida se rompen estadísticamente con más frecuencia que moléculas de masa molar inferior, dando como resultado tal como se indicó anteriormente una disminución global del peso molecular promedio y un aumento de la velocidad de flujo del fundido.

25 Tras la reducción de la viscosidad, el polímero de polipropileno (respectivamente composición) según esta invención está preferiblemente en forma de microgránulos o gránulos.

El homopolímero de propileno y los copolímeros de propileno se definen adicionalmente por su microestructura.

30 A menos que se indique otra cosa, a lo largo de toda la presente invención, el comportamiento de fusión/cristalización, el contenido soluble en xileno frío (XCS), la isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> tal como se definen a continuación para la composición de polipropileno y el homopolímero de propileno o copolímero de propileno, respectivamente, son preferiblemente el comportamiento de fusión/cristalización, el contenido soluble en xileno frío (XCS), la isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> de la composición de polipropileno y el homopolímero de propileno o copolímero propileno, respectivamente, tras la reducción de la viscosidad.

35 Homopolímero de propileno Ad:

Preferiblemente el homopolímero de propileno es isotáctico. Por consiguiente, se prefiere que el homopolímero de polipropileno tenga una concentración de péntada (mmmm%), es decir más del 90,0%, más preferiblemente más del 93,0%, como más del 93,0 al 98,5%, todavía más preferiblemente al menos el 93,5%, como en el intervalo del 93,5 al 98,0%.

40 Una característica adicional del homopolímero de propileno es la baja cantidad de inserciones erróneas de propileno dentro de la cadena de polímero, lo que indica que el homopolímero de propileno se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, preferiblemente en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) tal como se define en más detalle a continuación. Por consiguiente, el homopolímero de propileno se caracteriza preferiblemente por una baja cantidad de regiodefectos de eritro-regiodefectos 2,1, es decir de igual o por debajo del 0,4% en moles, más preferiblemente de igual o por debajo del 0,2% en moles, como de no más del 0,1% en moles, determinado

45

mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN. En una realización especialmente preferida no pueden detectarse eritro-regiodefectos 2,1.

5 Se prefiere que el homopolímero de propileno se caracterice por un contenido soluble en xileno frío (XCS) bastante alto, es decir por un contenido soluble en xileno frío (XCS) de al menos el 1,8% en peso, como al menos el 2,0% en peso. Por consiguiente, el homopolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 1,8 al 5,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 5,0% en peso.

10 La cantidad de compuestos solubles en xileno frío (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de propileno está preferiblemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de etileno-propileno. En otras palabras, el homopolímero de propileno no debe ser un polipropileno heterofásico, es decir un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas se caracterizan por un contenido soluble en xileno frío bastante alto.

El homopolímero de propileno adecuado para la composición de esta invención no tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de -30°C , preferiblemente por debajo de -25°C , más preferiblemente por debajo de -20°C .

15 En una realización preferida el homopolímero de propileno adecuado para la composición de esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12°C a 5°C , más preferiblemente en el intervalo de -10°C a 4°C .

20 Además, el homopolímero de propileno es preferiblemente un homopolímero de propileno cristalino. El término "cristalino" indica que el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente, a lo largo de toda la invención el homopolímero de propileno se considera cristalino a menos que se indique lo contrario. Por tanto, el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_m medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de $\geq 150^{\circ}\text{C}$ y $\leq 170^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de 155°C a 166°C .

25 Además se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización T_c medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de igual a o mayor de 110°C , más preferiblemente en el intervalo de 110°C a 135°C , más preferiblemente en el intervalo de 114°C a 130°C . Preferiblemente, el homopolímero de propileno se obtiene polimerizando propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta tal como se define a continuación. Más preferiblemente, el homopolímero de propileno según esta invención se obtiene mediante un procedimiento tal como se define en detalle a continuación usando el catalizador de Ziegler-Natta.

30 Adicionalmente el homopolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular (MWD) > 2 , como en el intervalo de desde 2,1 hasta 10, preferiblemente desde 2,5 hasta 9.

35 El homopolímero de propileno puede comprender al menos una fracción de homopolímero de propileno o dos fracciones de homopolímero de propileno, concretamente una primera fracción de homopolímero de propileno (HPP1) y una segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2). Preferiblemente la razón en peso entre la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) [(H-PP1):(H-PP2)] es de 70:30 a 40:60, más preferiblemente de 65:35 a 45:55.

40 La primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) pueden diferir en la velocidad de flujo del fundido. Sin embargo, se prefiere que la velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C) de la primera fracción de homopolímero de propileno (H-PP1) y de la segunda fracción de homopolímero de propileno (H-PP2) sean casi idénticas, es decir difieren no más del 15% tal como se calcula a partir del menor de los dos valores, preferiblemente difieran no más del 10%, como difieran no más del 7%.

Copolímero de propileno Ad

45 El copolímero de propileno adecuado según esta invención es preferiblemente monofásico. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno no contenga (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría en cambio heterofásico y no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente, en DMTA puede identificarse la presencia de una estructura de múltiples fases mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

50 Por consiguiente se prefiere que el copolímero de propileno según esta invención no tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de -30 , preferiblemente por debajo de -25°C , más preferiblemente por debajo de -20°C .

Por otro lado, en una realización preferida el copolímero de propileno según esta invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a $+2^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de -10 a $+2^{\circ}\text{C}$.

Además el copolímero de propileno tiene una temperatura de fusión principal, es decir una temperatura de fusión que representa más del 50% de la entalpía de fusión, de al menos 130°C, más preferiblemente en el intervalo de 133 a 155°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 134 a 152°C.

- 5 Además se prefiere que el copolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización de al menos 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 110 a 128°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 112 a 126°C, como en el intervalo de 114 a 124°C.

Preferiblemente, el copolímero de propileno tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 3,0 al 25,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 4,5 al 20,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 15,0% en peso.

- 10 Preferiblemente el copolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de más de 2,0, más preferiblemente en el intervalo de 2,1 a 6,0, todavía más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,5, como en el intervalo de 3,1 a 5,3.

Resumiendo, los polímeros de polipropileno adecuados tienen una temperatura de fusión de $\geq 130^\circ\text{C}$ a $\leq 170^\circ\text{C}$ y una distribución de peso molecular (MWD) $> 2,0$.

- 15 Preferiblemente los polímeros de polipropileno según la presente invención son homopolímeros de propileno.

El polímero de polipropileno según esta invención se produce en presencia de

- 20 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico y más preferiblemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;

(b) un cocatalizador (Co), y

(c) un donador externo (ED).

- 25 Se prefiere que el donador interno (ID) se seleccione de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato. Adicional o alternativamente, la razón molar de cocatalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] es de 5 a 45.

- 30 Preferiblemente, el polímero de polipropileno se prepara mediante un procedimiento de polimerización tal como se describe adicionalmente a continuación que comprende al menos un reactor (R1) y opcionalmente un segundo reactor (R2), en el que en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de polímero de polipropileno (PP1) que opcionalmente se transfiere posteriormente al segundo reactor opcional (R2), mediante lo cual en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción de polímero de polipropileno opcional (PP2) en presencia de la primera fracción de polímero de polipropileno (PP1).

El procedimiento para la preparación del polímero de polipropileno así como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) usado en dicho procedimiento se describen adicionalmente en detalle a continuación.

- 35 En vista de lo anterior, se aprecia que el polímero de polipropileno está libre de compuestos ftálicos así como sus respectivos productos de descomposición, es decir ésteres del ácido ftálico, normalmente usados como donador interno de catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). Preferiblemente, el polímero de polipropileno está libre de compuestos ftálicos así como sus respectivos productos de descomposición, es decir compuestos ftálicos normalmente usados como donador interno de catalizadores de Ziegler-Natta (ZN).

- 40 El término "libre de" compuestos ftálicos en el significado de la presente invención se refiere a un polímero de polipropileno en el que no pueden detectarse en absoluto compuestos ftálicos así como tampoco los respectivos productos de descomposición que se originan a partir del catalizador usado.

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

- 45 Puesto que la composición de polipropileno está dominada por el polímero de polipropileno, la composición de polipropileno está también preferiblemente libre de compuestos ftálicos así como sus respectivos productos de descomposición, más preferiblemente de ésteres del ácido ftálico así como sus respectivos productos de descomposición.

- 50 Por los mismos motivos, los valores referentes a la velocidad de flujo del fundido (MFR₂), el contenido soluble en xileno frío (XCS), la isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> tal como se definieron anteriormente para el polímero de polipropileno pueden aplicarse igualmente para la composición de polipropileno.

Tal como ya se indicó anteriormente, el polímero de polipropileno se produce opcionalmente en un procedimiento de polimerización secuencial.

El término "sistema de polimerización secuencial" indica que el polímero de polipropileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el sistema de polimerización para la polimerización secuencial comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el procedimiento consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consiste en" es sólo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

Preferiblemente el primer reactor de polimerización (R1) es, en cualquier caso, un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de tanque discontinuo agitado simple o continuo que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

El segundo reactor de polimerización (R2) opcional puede ser o bien un reactor de suspensión (SR), tal como se definió anteriormente, preferiblemente un reactor de bucle (LR) o un reactor de fase gaseosa (GPR).

El tercer reactor de polimerización (R3) opcional es preferiblemente un reactor de fase gaseosa (GPR)

En el estado de la técnica se conocen procedimientos de polimerización secuencial apropiados.

Un procedimiento de múltiples fases preferido es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

Un procedimiento de suspensión-fase gaseosa adecuado adicional es el procedimiento Spheripol® de Basell.

Está dentro del conocimiento de los expertos en la técnica elegir las condiciones de polimerización de un modo para producir las propiedades deseadas del polímero de polipropileno.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el donador externo (ED) y el cocatalizador (Co)

Tal como se indicó anteriormente en el procedimiento específico para la preparación del polímero de polipropileno tal como se definió anteriormente debe usarse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Por consiguiente el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora en más detalle.

El catalizador usado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) sólido, que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto de metal del grupo 2 (MC), como magnesio, y un donador interno (ID) que es un compuesto no ftálico, preferiblemente un éster de ácido no ftálico, más preferiblemente que es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos tal como se describe en más detalle a continuación. Por tanto, el catalizador está preferiblemente libre completamente de compuestos ftálicos no deseados. Además, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador está autosoportado.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por el modo tal como se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una disolución de al menos un compuesto de alcoxilo de metal del grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un alcohol monohidroxilado (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₂) una disolución de al menos un compuesto de alcoxilo de metal del grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y una mezcla de alcoholes del alcohol monohidroxilado (A) y un alcohol monohidroxilado (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una disolución de una mezcla del compuesto de alcoxilo del grupo 2 (Ax) y un compuesto de alcoxilo de metal del grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y el alcohol monohidroxilado (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a4) proporcionar una disolución de alcóxido del grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del grupo 2 $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_{m'}X_{2-m'}$, en donde M es metal del grupo 2, X es halógeno, R_1 y R_2 son grupos alquilo diferentes de C_2 a C_{16} átomos de carbono, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

- 5 b) añadir dicha disolución de la etapa a) a al menos un compuesto (TC) de un metal de transición del grupo 4 a 6 y
c) obtener las partículas de componente de catalizador sólidas,

y añadir un donador de electrones interno (ID), es decir un donador interno no ftálico (ID), en cualquier etapa antes de la etapa c).

El donador interno (ID) o precursor del mismo se añade preferiblemente a la disolución de la etapa a).

- 10 Según el procedimiento anterior el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede obtenerse por medio de un método de precipitación o por medio de un método de emulsión (sistema de dos fases líquido/líquido) - solidificación dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura usada en las etapas b) y c).

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.

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

- 20 En el método de emulsión - solidificación en la etapa b) la disolución de la etapa a) se añade normalmente al al menos un compuesto de metal de transición (TC) a una temperatura inferior, tal como desde -10 hasta por debajo de 50°C , preferiblemente desde -5 hasta 30°C . Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente a de -10 a por debajo de 40°C , preferiblemente desde -5 hasta 30°C . Gotitas de la fase dispersada de la emulsión forman la composición de catalizador activo. La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo adecuadamente calentando la emulsión hasta una temperatura de 70 a 150°C , preferiblemente hasta de 80 a 110°C .

- 25 El catalizador preparado mediante el método de emulsión - solidificación se usa preferiblemente en la presente invención.

En una realización preferida en la etapa a) se usan la disolución de a2) o a3), es decir una disolución de (Ax') o una disolución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferiblemente el metal del grupo 2 (MC) es magnesio.

- 30 Los compuestos de alcoxilo de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del procedimiento de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el/los alcohol(s) tal como se describió anteriormente, o dichos compuestos de alcoxilo de magnesio pueden ser compuestos de alcoxilo de magnesio preparados por separado o pueden estar incluso disponibles comercialmente como compuestos de alcoxilo de magnesio listos y usarse como tales en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

- 35 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidroxilados (monoéteres de glicol). Alcoholes preferidos (A) son monoéteres de glicol C_2 a C_4 , en los que los restos éter comprenden desde 2 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente desde 4 hasta 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y 1,3-propilen-glicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicolmonobutil éter, prefiriéndose particularmente 3-butoxi-2-propanol.

- 40 Alcoholes monohidroxilados (B) ilustrativos son de fórmula ROH, siendo R residuo de alquilo C_6 - C_{10} ramificado o de cadena lineal. El alcohol monohidroxilado más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

- 45 Preferiblemente, se usa y se emplea una mezcla de compuestos de alcoxilo de Mg (Ax) y (Bx) o mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, en una razón en moles de Bx:Ax o B:A de desde 8:1 hasta 2:1, más preferiblemente de 5:1 a 3:1.

- 50 El compuesto de alcoxilo de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), tal como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesios, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilmagnesio. Los grupos alquilos pueden ser un alquilo C_1 - C_{20} similar o diferente, preferiblemente alquilo C_2 - C_{10} . Compuestos de alquil-alcoximagnesio típicos, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y butóxido de octilmagnesio. Preferiblemente se usan los dialquilmagnesios. Los dialquilmagnesios más preferidos son butiloctilmagnesio o butiletilmagnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y alcohol (B) también con un alcohol polihidroxilado (C) de fórmula $R^n(OH)_m$ para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Alcoholes polihidroxilados preferidos, si se usan, son alcoholes, en los que R^n es un residuo hidrocarbonado C_2 a C_{10} de ramificado, cíclico o de cadena lineal, y m es un número entero de 2 a 6.

- 5 Los compuestos de alcoxilo de magnesio de la etapa a) se seleccionan por tanto del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesios, haluros de alquinoximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio. Además, puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

- 10 Los disolventes que van a emplearse para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse de entre hidrocarburos cíclicos, ramificados y de cadena lineal alifáticos y aromáticos 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. Se prefieren particularmente hexanos y pentanos.

- 15 El compuesto de Mg se proporciona normalmente como una disolución a del 10 al 50% en peso en un disolvente tal como se indicó anteriormente. Disoluciones de compuesto de Mg disponibles comercialmente típicas, especialmente disoluciones de dialquilmagnesio, son disoluciones al 20 - 40% en peso en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto de alcoxilo de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de 40° a 70°C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg compuesto y el/los alcohol(es) usados.

- 20 El compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de titanio, lo más preferiblemente un haluro de titanio, como $TiCl_4$.

- 25 El donador interno no ftálico (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferiblemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Donadores especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezcla de los mismos. Ejemplos preferidos son por ejemplo maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferiblemente citraconatos.

- 30 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse simplemente agitando y opcionalmente añadiendo disolvente(s) y aditivos adicionales, tales como el agente de minimización de la turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de la emulsión, como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación de y/o estabilizar la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Se prefieren particularmente (met)acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados tales como poli(metacrilato de hexadecilo) y poli(metacrilato de octadecilo) y mezclas de los mismos. El agente de minimización de la turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferiblemente de polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina de 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. El más preferible es polideceno.

- 35 El producto particulado sólido obtenido mediante el método de precipitación o emulsión - solidificación puede lavarse al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador puede secarse adicionalmente, tal como mediante evaporación o purgado con nitrógeno, o puede suspenderse en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

- 40 El catalizador de Ziegler-Natta finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área de superficie por debajo de 20 g/m^2 , más preferiblemente por debajo de 10 g/m^2 . Normalmente la cantidad de Ti es del 1 al 6% en peso, Mg del 10 al 20% en peso y donador del 10 al 40% en peso de la composición de catalizador.

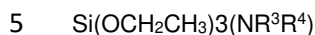
Se da a conocer la descripción detallada de la preparación de catalizadores en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272.

- 45 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferiblemente en asociación con un cocatalizador de alquiloaluminio y opcionalmente donadores externos.

Como componente adicional en el presente procedimiento de polimerización, está presente un donador externo (ED). Los donadores externos (ED) adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y combinaciones de estos. Se prefiere especialmente usar un silano. Lo más preferido es usar silanos de fórmula general

- 55 $R^a_p R^b_q Si(OR^c=)_{(4-p-q)}$

en la que R^a, R^b y R^c indican un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que oscilan entre 0 o 3 con siendo su suma p + q igual a o menor de 3. R^a, R^b y R^c pueden elegirse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, o de fórmula general



en la que R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente, tanto R¹ como R² son iguales, aún más preferiblemente tanto R³ como R⁴ con un grupo etilo.

15 Donadores externos (ED) especialmente preferidos son el donador dicitilodimetoxisilano (donador D) o el donador ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C).

Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el donador externo (ED), se usa un cocatalizador. El cocatalizador es preferiblemente un compuesto de grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, como compuesto de aluminioalquilo, haluro de aluminio o haluro de aluminioalquilo. Por consiguiente, en una realización específica el cocatalizador (Co) es un trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Preferiblemente la razón entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la razón entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] debe elegirse cuidadosamente.

25 Por consiguiente,

(a) la razón en moles de cocatalizador (Co) con respecto a donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente

30 (b) la razón en moles de cocatalizador (Co) con respecto a compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de por encima de 80 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 100 a 350, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 120 a 300.

Componente (B): agente de nucleación polimérico

Como componente opcional (B), puede usarse un agente de nucleación polimérico, preferiblemente un compuesto de polímero de vinilo, más preferiblemente un agente de nucleación polimérico obtenible polimerizando monómeros de vinilcicloalcano o monómeros de vinilalcano.

El agente de nucleación polimérico es más preferiblemente un compuesto de vinilo polimerizado según la siguiente fórmula



40 en la que R¹ y R² forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, que contiene opcionalmente sustituyentes, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, mediante lo cual en el caso de que R¹ y R² formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno del resto -CHR¹R² no está presente.

Incluso más preferiblemente, el agente de nucleación polimérico se selecciona de: polímero de vinilcicloalcano, preferiblemente polímero de vinilciclohexano (VCH), polímero de vinilciclopentano, polímero de 3-metil-1-buteno y polímero de vinil-2-metilciclohexano. El agente de nucleación más preferido es polímero de vinilciclohexano (VCH).

Tal como se mencionó anteriormente, en una realización preferida, el agente de nucleación es un agente de nucleación polimérico, más preferiblemente un polímero de compuesto de vinilo según la fórmula (I) tal como se definió anteriormente, incluso más preferiblemente polímero de vinilciclohexano (VCH).

50 La cantidad de agente de nucleación preferiblemente no es de más de 10000 ppm en peso (significa partes por millón basándose en el peso total de la composición de polipropileno (el 100% en peso), también abreviado en el presente documento brevemente como ppm), más preferiblemente no más de 6000 ppm, incluso más

preferiblemente no más de 5000 ppm, basándose en el peso total de la composición de polipropileno (el 100% en peso).

5 La cantidad del agente de nucleación todavía más preferiblemente no es de más de 500 ppm, preferiblemente es de desde 0,025 hasta 200 ppm y más preferiblemente es de desde 0,1 hasta 200 ppm, más preferiblemente es de desde 0,3 hasta 200 ppm, lo más preferiblemente es de desde 0,3 hasta 100 ppm, basándose en el peso total de la composición de polipropileno (el 100% en peso).

10 En la realización preferida el agente de nucleación es un agente de nucleación polimérico, lo más preferiblemente un polímero de compuesto de vinilo según la fórmula (II) tal como se definió anteriormente, incluso más preferiblemente polímero de vinilciclohexano (VCH) tal como se definió anteriormente, y la cantidad de dicho agente de nucleación (B) es de no más de 200 ppm, más preferiblemente es de desde 0,025 hasta 200 ppm y más preferiblemente es de desde 0,1 hasta 200 ppm, más preferiblemente es de desde 0,3 hasta 200 ppm, lo más preferiblemente es de desde 0,3 hasta 100 ppm, basándose en el peso total de la composición de polipropileno (el 100% en peso).

15 El agente de nucleación puede introducirse en el polímero de polipropileno (A) por ejemplo durante el procedimiento de polimerización del polímero de polipropileno (A) o puede incorporarse al polímero de polipropileno (A) mediante combinación mecánica con un polímero nucleado, que contiene el agente de nucleación polimérico (denominada tecnología discontinua maestra) o mediante combinación mecánica del polímero de polipropileno (A) con el agente de nucleación como tal.

20 Por tanto, el agente de nucleación puede introducirse en el polímero de polipropileno (A) durante el procedimiento de polimerización del polímero de polipropileno (A). El agente de nucleación se introduce preferiblemente en el polímero de polipropileno (A) polimerizando en primer lugar el compuesto de vinilo definido anteriormente según la fórmula (II) tal como se definió anteriormente, incluso más preferiblemente vinilciclohexano (VCH), en presencia de un sistema de catalizador tal como se describió anteriormente, que comprende un componente de catalizador de Ziegler Natta sólido, un cocatalizador y donador externo opcional, y la mezcla de reacción obtenida del polímero del compuesto de vinilo según la fórmula (II) tal como se definió anteriormente, incluso más preferiblemente polímero de vinilciclohexano (VCH), y el sistema de catalizador se usa entonces para producir el polímero de polipropileno (A).

25 La polimerización del compuesto de vinilo, por ejemplo VCH, puede realizarse en cualquier fluido inerte que no disuelva el polímero formado (por ejemplo poliVCH). Es importante estar seguro de que la viscosidad de la mezcla de catalizador/compuesto de vinilo polimerizado/fluido inerte final sea lo suficientemente alta como para impedir que las partículas de catalizador se sedimenten durante el almacenamiento y transporte.

30 El ajuste de la viscosidad de la mezcla puede realizarse o bien antes o bien después de la polimerización del compuesto de vinilo. Por ejemplo, es posible llevar a cabo la polimerización en un aceite de baja viscosidad y después de la polimerización del vinilo compuesto la viscosidad puede ajustarse mediante la adición una sustancia altamente viscosa. Tal sustancia altamente viscosa puede ser una "cera", tal como un aceite o una mezcla de un aceite con una sustancia sólida o altamente viscosa (aceite-grasa). La viscosidad de una sustancia viscosa de este tipo es habitualmente de 1.000 a 15.000 cP a temperatura ambiente. La ventaja de usar cera es que el almacenamiento y la alimentación del catalizador en el procedimiento mejoran. Puesto que no son necesarios lavado, secado, tamizado y transferencia, se mantiene la actividad del catalizador.

35 La razón en peso entre el aceite y el polímero sólido o altamente viscoso es preferiblemente menor de 5:1.

40 Además de sustancias viscosas, también pueden usarse hidrocarburos líquidos, tales como isobutano, propano, pentano y hexano, como medio en la etapa de modificación.

Los polipropilenos producidos con un catalizador modificado con compuestos de vinilo polimerizados no contienen esencialmente compuestos de vinilo libres (sin reaccionar). Esto significa que los compuestos de vinilo reaccionarán completamente en la etapa de modificación del catalizador.

45 Además, el tiempo de reacción de la modificación del catalizador mediante polimerización de un compuesto de vinilo debe ser suficiente para permitir la reacción completa del monómero de vinilo, es decir la polimerización continúa hasta que la cantidad de compuestos de vinilo sin reaccionar en la mezcla de reacción (incluyendo el medio de polimerización y los reactantes) es menor del 0,5% en peso, en particular menor de 2000 ppm en peso (mostrado mediante análisis). Por tanto, cuando el catalizador prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente el 0,1% en peso de compuesto de vinilo, el contenido en compuesto de vinilo final en el polipropileno estará por debajo del límite de determinación usando el método de CG-EM (< 0,01 ppm en peso). Generalmente, cuando se funciona a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferiblemente el tiempo de polimerización es de al menos 1 hora y en particular al menos 5 horas. Pueden usarse tiempos de polimerización incluso en el intervalo de 6 a 50 horas. La modificación puede realizarse a temperaturas de 10 a 70°C, preferiblemente de 35 a 65°C.

55 Esta etapa de modificación del catalizador se conoce como tecnología BNT y se realiza durante la etapa de prepolimerización descrita anteriormente con el fin de introducir el agente de nucleación polimérico.

La preparación general de tal compuesto de vinilo de sistema de catalizador modificado (II) se da a conocer por ejemplo en el documento EP 1 028 984 o WO 00/6831.

5 En otra realización el agente de nucleación polimérico se añade con la denominada tecnología de lote maestro, en donde un polímero ya nucleado, preferiblemente a homopolímero de propileno, que contiene el agente de nucleación polimérico (lote maestro) se combina con el polímero de polipropileno (A).

Un lote maestro de este tipo se prepara preferiblemente polimerizando propileno en un procedimiento de polimerización secuencial.

10 El término "sistema de polimerización secuencial" indica que el homopolímero de propileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2), y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en el caso de que el procedimiento consiste en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda por ejemplo una etapa de polimerización previa en un reactor de polimerización previa. El término "consiste en" es sólo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

15 El homopolímero de propileno producido, que contiene el agente de nucleación polimérico, es el denominado portador polimérico.

20 Si el agente de nucleación se añade en forma de un lote maestro junto con un portador polimérico, la concentración del agente de nucleación en el lote maestro es de al menos 10 ppm, normalmente al menos 15 ppm. Preferiblemente este agente de nucleación está presente en el lote maestro en un intervalo de desde 10 hasta 2000 ppm, más preferiblemente de más de 15 a 1000 ppm, tal como de 20 a 500 ppm.

25 Tal como se describió anteriormente, el polímero portador es preferiblemente un homopolímero de propileno, producido con un sistema de catalizador tal como se describió anteriormente para el componente (A) y que tiene una MFR₂ (230°C, 2,16 kg) en el intervalo de 1,0 a 800 g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 500 g/10 min, más preferiblemente de 2,0 a 200 g/10 min y lo más preferiblemente de 2,5 a 150 g/10 min.

30 Más preferiblemente, el polímero portador es un homopolímero de propileno isotáctico que tiene un punto de fusión muy similar al homopolímero de propileno definido anteriormente como componente (A). Por tanto, el polímero portador tiene una temperatura de fusión T_m medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de igual a o mayor de 150°C, es decir de igual a o mayor de 150 a 168°C, más preferiblemente de al menos 155°C, es decir en el intervalo de 155 a 166°C.

Si el agente de nucleación se añade en forma de un lote maestro, la cantidad de lote maestro añadida está en el intervalo del 1,0 al 10% en peso, preferiblemente del 1,5 al 8,5% en peso y más preferiblemente del 2,0 al 7,0% en peso, basándose en el peso total de la composición de polipropileno.

Composición de polipropileno

35 La composición de polipropileno comprende el polímero de polipropileno definido anteriormente como componente (A) y opcionalmente el agente de nucleación polimérico definido anteriormente como componente (B).

Preferiblemente la composición de polipropileno comprende como polímero de polipropileno (A) un homopolímero de propileno, tal como se describió anteriormente.

40 Tal como se mencionó anteriormente, los valores referentes a la velocidad de flujo del fundido (MFR₂), contenido soluble en xileno frío (XCS), isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> tal como se definió anteriormente para el polímero de polipropileno pueden aplicarse igualmente para la composición de polipropileno.

Lo mismo es cierto para la temperatura de fusión del polímero de polipropileno que es también igualmente aplicable para la composición de polipropileno.

45 La temperatura de cristalización de la composición de polipropileno nucleada es mayor que la temperatura de cristalización del polímero de polipropileno usado como componente (A), si el agente de nucleación polimérico se añade al polímero de polipropileno en forma de un lote maestro tras el procedimiento de polimerización para producir el polímero de polipropileno.

50 Si el agente de nucleación polimérico se introduce en el polímero de polipropileno mediante el uso de un sistema de catalizador modificado mediante la tecnología BNT tal como se describió anteriormente, la temperatura de cristalización del polímero de polipropileno puede aplicarse también igualmente para la composición de polipropileno.

La composición de polipropileno de la presente invención puede comprender componentes adicionales. Sin embargo, se prefiere que la composición de polipropileno comprenda como componentes de polímero sólo el

5 polímero de polipropileno tal como se define en la presente invención. Por consiguiente, la cantidad de polímero de polipropileno puede no dar como resultado el 100,0% en peso basándose en la composición de polipropileno total. Por tanto, la parte restante hasta el 100,0% en peso puede lograrse mediante aditivos adicionales conocidos en la técnica. Sin embargo, esta parte restante no debe ser más del 5,0% en peso, como no más del 3,0% en peso dentro de la composición de polipropileno total; sin incluir la cantidad del lote maestro opcional para introducir el agente de nucleación polimérico. Por ejemplo, la composición de polipropileno de la invención puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de aditivos seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes, estabilizadores, cargas, colorantes, agentes de nucleación y agentes antiestáticos. En general, se incorporan durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización. Por consiguiente, el polímero de polipropileno constituye al menos el 95,0% en peso, más preferiblemente al menos el 97,0% en peso con respecto a la composición de polipropileno total.

10 En el caso de que el polímero de polipropileno comprenda otro agente de nucleación α distinto del agente de nucleación polimérico tal como se describió anteriormente, se prefiere que esté libre de agentes de nucleación β . Tales agentes de nucleación α alternativos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en

15 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y

20 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4-dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metil]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilenbis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) mezclas de los mismos.

25 Tales aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", páginas 871 a 873, 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

La presente composición de polipropileno se usa preferiblemente en forma de microgránulo o gránulo para la preparación de las fibras sopladas por fusión y posteriormente para el artículo o la banda soplada por fusión.

Por tanto, la composición de polipropileno descrita anteriormente se usa para preparar fibras sopladas por fusión. Tales fibras sopladas por fusión tienen una finura de filamento promedio de no más de 5 μ m.

30 Además, las fibras sopladas por fusión comprenden al menos el 80,0% en peso, preferiblemente al menos el 85,0% en peso, más preferiblemente al menos el 90,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 95,0% en peso basándose en el peso total de las fibras sopladas por fusión, lo más preferiblemente consiste en, de la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente.

35 Por tanto puede estar presente un componente adicional en las fibras sopladas por fusión. Tal componente adicional es un polímero adicional, que es también preferiblemente un polímero a base de polipropileno. Está dentro del conocimiento de un experto en la técnica elegir un polímero adicional adecuado de un modo que las propiedades de las bandas sopladas por fusión deseadas no se vean afectadas negativamente.

40 El peso por área unitaria de banda soplada por fusión depende mucho del uso final, sin embargo se prefiere que la banda soplada por fusión tenga un peso por área unitaria de al menos 1 g/m², preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 250 g/m².

En el caso de que la banda soplada por fusión se produzca como una banda de una sola capa (por ejemplo para fines de filtración de aire), tiene un peso por área unitaria de al menos 1 g/m², más preferiblemente de al menos 4 g/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 7 a 250 g/m², todavía más preferiblemente en el intervalo de 8 a 200 g/m².

45 En el caso de que la banda soplada por fusión se produzca como una parte de una construcción de múltiples capas como una banda de SMS que comprende, preferiblemente que consiste en, una capa de banda no tejida hilada, una capa de banda soplada por fusión y otra capa de banda no tejida hilada (por ejemplo para aplicación higiénica), la banda soplada por fusión tiene un peso por área unitaria de al menos 0,8 g/m², más preferiblemente de al menos 1 g/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 g/m², todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 20 g/m². Alternativamente, la construcción de múltiples capas puede incluir también una multiplicidad de capas de banda sopladas por fusión y capas de bandas no tejidas hiladas, tales como una construcción de SSMMS.

50 La banda soplada por fusión que es como una construcción de una sola capa o de múltiples capas tal como se describió anteriormente que contiene la banda soplada por fusión, puede combinarse además con otras capas, es decir capas de policarbonato o similares, dependiendo del uso final previsto del artículo producido.

Según la presente invención, una pasada en una banda soplada por fusión se define como un defecto, deformación o agujero en la banda provocado por una aglomeración del polímero que forma la fibra, teniendo dicha aglomeración un diámetro equivalente de desde 10 hasta 1000 veces más grande que el diámetro promedio de las fibras.

5 Además las bandas sopladas por fusión tienen preferiblemente una cabeza hidráulica (3ª caída, cm de H₂O resp. mbar), medida según la prueba convencional WSP 80,6 (09), de una banda soplada por fusión (producida con una temperatura del fundido de 270°C) que tiene un peso por área unitaria de $9,5 \pm 1,0$ g/m², de al menos 80 mbar, preferiblemente de al menos 85 mbar, y de una banda soplada por fusión (producida con una temperatura del fundido de 290°C) que tiene un peso por área unitaria de $9,5 \pm 1,0$ g/m², de al menos 130 mbar, preferiblemente al menos 135 mbar.

10 Adicionalmente las bandas sopladas por fusión pueden caracterizarse mediante las siguientes razones

(a) una razón de peso molecular (Mw) de Mw de la banda con respecto a Mw de la composición de polipropileno $Mw(\text{banda})/Mw(\text{PP}) < 1$, preferiblemente $\leq 0,90$, más preferiblemente $\leq 0,85$, todavía más preferiblemente $\leq 0,80$ y

15 (b) una razón de distribución de peso molecular (MWD) de MWD de la banda con respecto a MWD de la composición de polipropileno $MWD(\text{banda})/MWD(\text{PP}) < 1$, preferiblemente $\leq 0,95$, más preferiblemente $\leq 0,90$, todavía más preferiblemente $\leq 0,85$ y lo más preferiblemente $\leq 0,80$.

La presente invención se refiere a uso de una composición de polipropileno tal como se define en el presente documento para mejorar la calidad de la banda soplada por fusión caracterizada por la ausencia de pasadas.

Parte experimental

A. Métodos de medición

20 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención incluyendo las reivindicaciones así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina otra cosa.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

25 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se utilizó para cuantificar la isotacticidad y regularidad de los homopolímeros de propileno.

Se registraron espectros de RMN de ¹³C{¹H} en el estado de disolución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizada para ¹³C a 125°C usando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos.

30 Para los homopolímeros de propileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂). Para garantizar una disolución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, se calentó el tubo de RMN 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 eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó excitación estándar de pulso único utilizando el esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y de NOE (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, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transitorios por espectro.

40 Se procesaron los espectros de RMN de ¹³C{¹H}, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos patentados.

Para los homopolímeros de propileno, todos los cambios químicos se referencian internamente a la penta isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

45 Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o comonomero.

50 Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región de metilo entre las correcciones de 23,6-19,7 ppm para cualquier sitio que no esté relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, se corrigió la influencia de regiodefectos y comonomero sobre la cuantificación de la distribución de tacticidad mediante la resta de integrales de regiodefectos y comonomeros representativos de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

5 Se determinó la isotacticidad al nivel de péntada y se notificó como el porcentaje de secuencias de péntadas isotácticas (mmmm) con respecto a todas las secuencias de péntada:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las péntadas})$$

10 La presencia de defectos eritro-regiodefectos 2,1 estaba indicada por la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

Se cuantificó la cantidad de eritro-regiodefectos 2,1 usando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

15 Se cuantificó la cantidad de 1,2-propeno primario insertado basándose en la región de metilo con corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primarios excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma del propeno insertado primario y todos los demás regiodefectos presentes:

20 $P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$

Se cuantificó el porcentaje molar de eritro-regiodefectos 2,1 con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ mol.-%} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

25 Se mide MFR₂ (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga). La MFR₂ de la composición de polipropileno se determina sobre los gránulos del material, mientras que la MFR₂ de la banda soplada por fusión se determina sobre piezas cortadas de una placa moldeada por compresión preparada a partir de la banda en una prensa calentada a una temperatura de no más de 200°C, teniendo dichas piezas una dimensión que es comparable a la dimensión de los gránulos.

La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (soluble en frío en xileno XCS, % en peso): La cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25°C según la norma ISO 16152; 5ª edición; 01-07-2005.

30 Análisis DSC, temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (TC) y entalpía de cristalización (HC): medidos con una calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta según la norma ISO 11357 / parte 3 / método C₂ en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a + 225°C. La temperatura de cristalización (TC) y la entalpía de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento respectivamente a partir de la primera etapa de calentamiento en el caso de las bandas.

35 Peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w), (M_w/M_n=MWD) de homopolímero de propileno

40 Se determinaron los promedios de peso molecular M_w, M_n y MWD mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según las normas ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-99. Se utilizó un instrumento de GPC PolymerChar, equipado con un detector de infrarrojos (IR) con precolumnas 3 x Olexis y 1 x Olexis de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-diterc-butil-4-metil-fenol 250 mg/l) como disolvente a 160°C y a una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de disolución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (según la norma ISO 16014-2: 2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son las descritas según la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo la muestra de polímero para lograr una concentración de ~1 mg/ml (a 160°C) en TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP a 160°C máx. bajo agitación continua suavemente en el inyector automático del instrumento de GPC. La MWD de la composición de polipropileno se determina sobre los gránulos del material, mientras que la MWD de la banda soplada por fusión se determina sobre una muestra de fibras de la banda, ambas disueltas de manera análoga.

50

Gramaje de la banda

Se determinó el peso unitario (gramaje) de las bandas en g/m² según la norma ISO 536: 1995.

Cabeza hidráulica

- 5 La cabeza hidráulica o resistencia al agua tal como se determina mediante una prueba de presión hidrostática se determina según la prueba convencional WSP (Worldwide Strategic Partners) WSP 80.6 (09) publicada en diciembre de 2009. Esta norma de la industria se basa a su vez en la norma ISO 811: 1981 y usa muestras de 100 cm² a 23°C con agua purificada como líquido de prueba y una velocidad de aumento de la presión del agua de 10 cm/min. Una altura de la columna H₂O de X cm en esta prueba corresponde a una diferencia de presión de X mbar.

Permeabilidad al aire

- 10 La permeabilidad al aire se determinó según la norma DIN ISO 9237 a una diferencia de presión de 100 Pa. Esta permeabilidad al aire se define como la velocidad de un flujo de aire que pasa perpendicularmente a través de la muestra de la banda.

Eficacia de filtración

- 15 Se determinó la eficacia de filtración de aire según la norma EN 1822-3 para medios de filtro de lámina plana, usando un área de filtro de prueba de 400 cm.². Se sometió a prueba la retención de partículas con un aerosol habitual de sebacato de di-etilhexilo (DEHS), calculando la eficacia para la fracción con un diámetro de 0,4 μm de un análisis de clase con una escala de 0,1 μm. Se usó un flujo de aire de 16 m.³ • h⁻¹, correspondiente a una velocidad de aire de 0,11 m • s.⁻¹.

Caída de presión

- 20 Se midió la caída de presión se midió según la norma DIN ISO 9237 a una velocidad del aire (permeabilidad) de 500 mm/s.

Pasadas

- 25 “La pasada es una medida del número de deformaciones, defectos u orificios en el material textil polimérico formado. Un defecto puede ser, por ejemplo, una aglomeración de material polimérico de desde 10 hasta 1000 veces mayor en diámetro que el diámetro de las fibras. Pueden encontrarse métodos de prueba cualitativos para determinar la “pasada” en el documento U.S. 5.723.217. Se extraen muestras de materiales textiles del rollo de material textil de MB al azar y se corta del rollo una sección de varios pies de largo que abarca todo el ancho del material textil. Las muestras se mantienen contra una placa de vidrio retroiluminada y se clasifican visualmente desde “1” a “5” según el nivel de pasada (1 = sin pasada; “5” = nivel de pasada muy alto). Un conjunto de fotografías de materiales textiles de MB que contienen niveles de pasada correspondientes a cada categoría desde 1 hasta 5 sirven como patrones para clasificar los materiales textiles. Se determina entonces un valor de pasada contando el número de defectos o agujeros por área unitaria. Esto puede hacer, por ejemplo, observando el material textil en un microscopio y contando manualmente el número de pasadas por área unitaria. Véase también Yan, Z. y Bresee, R., Flexible Multifunctional Instrument for Automated Nonwoven Web Structure Analysis, 69 TEXTILE RES. J. 795-804 (1999)”.

35 **B. Ejemplos**

El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para el homopolímero de propileno del ejemplo de la invención (IE-1) y el ejemplo comparativo (CE-1) se prepararon tal como sigue:

Productos químicos usados:

Disolución al 20% en tolueno de butileilmagnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura

- 40 2-Etilhexanol, proporcionado por Amphochem

3-Butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow

Citraconato de bis(2-etilhexilo), proporcionado por SynphaBase

TiCl₄. proporcionado por Millenium Chemicals

Tolueno, proporcionado por Aspokem

- 45 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto de alcoxilo de Mg

- 5 Se preparó una disolución de alcóxido de Mg añadiendo, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una disolución al 20% en peso en tolueno de butileilmagnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 45°C. Tras completarse la adición, se continuó el mezclado (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60°C durante 30 minutos. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg g del donador citraconato de bis(2-etilhexilo) a la disolución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25°C. Se continuó el mezclado durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

Preparación de componente de catalizador sólido

- 10 Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Con mezclado a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0°C, se añadieron 14,5 kg del compuesto de alcóxido de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y tras 1 hora mezclando a 0°C, se elevó la temperatura de la emulsión formada hasta 90°C en el plazo de 1 hora. Tras 30 minutos, se detuvo el mezclado, solidificaron gotitas de catalizador y se permitió que las partículas de catalizador formadas sedimentaran.
- 15 Tras la sedimentación (1 hora), se eliminó por sifonado el líquido sobrenadante. Entonces, se lavaron las partículas de catalizador con 45 kg de tolueno a 90°C durante 20 minutos seguido por dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, se disminuyó la temperatura hasta 50°C y durante el segundo lavado hasta temperatura ambiente.

El catalizador así obtenido se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C) como donador externo.

- 20 La razón de aluminio con respecto a donador, la razón de aluminio con respecto a titanio y las condiciones de polimerización se indican en las tablas 1 y 2.

Se realizó la polimerización en una planta piloto de polipropileno (PP), que comprende sólo un reactor de bucle.

Tabla 1: Preparación del homopolímero de propileno (componente (A)) para IE1

		Componente (A)
TEAL/Ti	[mol/mol]	65
TEAL/donador	[mol/mol]	18,8
Alimentación de catalizador	[g/h]	1,6
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,47
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	35
MFR ₂	[g/10min]	77
XCS	[% en peso]	4,9
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	3,7
Cantidad	[% en peso]	100
Final		
MFR ₂	[g/10min]	77
XCS	[% en peso]	3,4
T _m	[°C]	162
T _c	[°C]	114
Mw	[g/mol]	135000
MWD		6,5

Tabla 2: Preparación del homopolímero de propileno (componente (A)) para IE2 e IE3

		Componente (A)
TEAL/Ti	[mol/mol]	65
TEAL/donador	[mol/mol]	18,8

Alimentación de catalizador	[g/h]	1,6
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,47
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	35
MFR ₂	[g/10min]	3,5
XCS	[% en peso]	3,5
Razón H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	0,7
Cantidad	[% en peso]	100
Final		
MFR ₂	[g/10min]	3,7
XCS	[% en peso]	3,5
T _m	[°C]	162
T _c	[°C]	113
M _w	[g/mol]	320000
MWD		7,2

El homopolímero de propileno se ha mezclado con 400 ppm de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) y 1.000 ppm de Irganox 1010 suministrado por BASF AG, Alemania (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, n.º CAS 6683-19-8).

- 5 En una segunda etapa, se ha reducido la viscosidad del homopolímero de propileno usando una extrusora de doble husillo corrotatorios a 200-230°C y usando el 1,1% en peso de Irgatec® CR76 (éster de hidroxilamina en una matriz de polímero; comercializado por BASF) (IE1) para lograr la MFR₂ objetivo de 800 g/10 min.

Para IE-2, se usaron el 0,075% en peso de 1-octadecantol y para IE-3 el 0,12% en peso de 1-octadecantol (suministrado por Sigma Aldrich).

- 10 Tabla 3: Propiedades de reducción de la viscosidad de PP de IE2 y IE3 (la referencia es sin reducción de la viscosidad)

Ejemplo	unidad	referencia	IE2	IE3
1-octadecantol	[% en peso]	0	0,075	0,12
MFR ₂	[g/10 min]	3,7	27,2	38,2
M _w	[g/mol]	320000	177500	156000
MWD		7,2	4,8	4,5

Para el ejemplo comparativo CE1, la viscosidad del homopolímero de propileno producido anteriormente que incluye los aditivos tal como se describió anteriormente se ha reducido usando una extrusora de doble husillo corrotatorios a 200-230°C y usando una cantidad apropiada (1750 ppm) de (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Países Bajos) para lograr la MFR₂ objetivo de 800 g/10 min.

- 15 Para el ejemplo comparativo CE2, se realizó la polimerización con el catalizador Avant ZN L1, disponible comercialmente de Basell. El catalizador contiene un donador interno a base de ftalato. El catalizador se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C) como donador externo. Se realizó la polimerización en una planta piloto de PP, que comprende solo un reactor de bucle.

Tabla 4: Preparación del homopolímero de propileno (componente (A)) para CE2

		Componente (A)
TEAL/Ti	[mol/mol]	65
TEAL/donador	[mol/mol]	18,8
Alimentación de catalizador	[g/h]	1,3
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,5
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	35

MFR ₂	[g/10min]	76
XCS	[% en peso]	3,2
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	4,3
Bucle (H-PP1)		
Cantidad	[% en peso]	100
Final		
T _m	[°C]	162
T _c	[°C]	116
M _w	[g/mol]	133500
MWD		7,6

El homopolímero de propileno para CE2 se ha mezclado con 400 ppm de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) y 1.000 ppm de Irganox 1010 suministrado por BASF AG, Alemania (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, n.º CAS 6683-19-8).

5 En una segunda etapa, se ha reducido la viscosidad del homopolímero de propileno usando una extrusora de doble husillo corrotatorios a 200-230°C y usando el 1,1% en peso de Irgatec® CR76 (éster de hidroxilamina en una matriz de polímero; comercializado por BASF) produciendo un M_w de 131000 y una MWD de 6,0.

10 Las composiciones de polipropileno de IE1, CE1 y CE2 se han convertido en bandas sopladas por fusión en una línea Reicofil MB250 usando una hilera que tiene 470 orificios de 0,4 mm de diámetro de salida y 35 orificios por pulgada. Se produjeron bandas a diferentes temperaturas del fundido, rendimientos, DCD (distancia de boquilla o colector) y volúmenes de aire.

Las condiciones de procesamiento para y las propiedades de las bandas sopladas por fusión se indican en las tablas 5, 6, 7 y 8.

Tabla 5: Condiciones de procesamiento para la producción de las bandas sopladas por fusión

Ejemplo	Temperatura del fundido °C	DCD mm	Volumen de aire m ³ /h	Rendimiento kg/h.m	Peso de la banda g/m ²
IE1-1	270	200	360	10	9,4
IE1-2	290	200	210	10	9,4
CE1-1	250	200	410	10	9,5
CE1-2	270	200	300	10	9,3
CE2-1	270	200	520	10	10,0
CE2-2	290	200	310	10	10,0

Table 6: Propiedades de las bandas sopladas por fusión

Ejemplo	Permeabilidad al aire mm/s	Caída de presión Pa	Eficacia de filtración %	Factor de calidad 100/Pa	Cabeza hidráulica (3ª caída) cm de H ₂ O*
IE1-1	823	57,4	25,08	0,504	88
IE1-2	485	122,1	48,67	0,547	136,2
CE1-1	952	44,3	25,47	0,664	74,7
CE1-2	752	60,4	30,56	0,605	50,5
CE2-1	1100	36,5	29,0	0,635	70,1
CE2-2	1215	32	19,88	0,593	20,5 *

* también mbar

15 Tabla 7: MFR, M_w, MWD y pasadas para IE1 y CE1 sobre la banda

	MFR (banda)	M _w (banda)	M _w (PP)*	M _w (banda)/M _w (PP)	MWD (web)	MWD (PP)**	MWD(banda)/MWD(PP)	Pasadas a)
IE1-1	860	62300	137000	0,45	3,9	6,0	0,65	No (1)
IE2-1	1806	50400	137000	0,37	3,5	6,0	0,58	No (1)
CE1-1	850	64000	67350	0,95	4,1	4,2	0,98	Sí (2)
CE1-2	1044	60000	67350	0,89	4	4,2	0,95	Sí (4)

* M_w medido sobre los gránulos de PP con reducción de la viscosidad

** MWD para el PP con reducción de la viscosidad

a) clasificación 1 = sin pasadas; clasificación 2 = bajo nivel de pasadas; clasificación 4 = alto nivel de pasadas

5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 3, 4 y 5, al mismo rendimiento, el polímero del ejemplo de la invención (con reducción de la viscosidad con Irgatec®; IE1-1 y IE1-2) puede pasar por una temperatura del fundido más alta sin producirse pasadas en la banda que el polímero del ejemplo comparativo (con reducción de la viscosidad con peróxido; CE1-1 y CE1-2) (los polímeros de IE1 y CE1 producidos con el mismo catalizador, pero agentes de reducción de la viscosidad diferentes usados). Además puede observarse que el uso del polímero del ejemplo de la invención (con reducción de la viscosidad con Irgatec®; IE1-1 y IE1-2) produce bandas con propiedades de barrera al agua mejoradas, tal como puede observarse en los valores de cabeza hidráulica más altos en comparación con los ejemplos comparativos CE1 y CE2.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de polipropileno que comprende

(A) un polímero de polipropileno, polimerizado en presencia de

5 a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del grupo 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto de metal del grupo 2 (MC) y un donador interno (ID), en el que dicho donador interno (ID) es un compuesto no ftálico,

b) un cocatalizador (Co), y

c) un donador externo (ED),

preferiblemente un homopolímero de propileno y

10 (B) opcionalmente un agente de nucleación polimérico,

en el que la composición de polipropileno tiene

(i) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230°C/2,16 kg) medida según la norma ISO 1133 de 20 a 5000 g/10 min y

(ii) una temperatura de fusión T_m de entre $\geq 130^\circ\text{C}$ y $\leq 170^\circ\text{C}$ y

15 (iii) una distribución de peso molecular (MWD) > 2 y

(iv) en el que la viscosidad de la composición de polipropileno se ha reducido usando un éster de hidroxilamina o un compuesto de azufre, preferiblemente un éster de hidroxilamina,

para mejorar la calidad de bandas sopladas por fusión caracterizadas por la ausencia de pasadas.