

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 243**

51 Int. Cl.:

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/653 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/658 (2006.01)

C08F 255/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2014** **E 14191798 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 3018153**

54 Título: **Polipropileno ramificado de cadena larga para aplicación de espuma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 724 243 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polipropileno ramificado de cadena larga para aplicación de espuma

- 5 La presente invención se refiere a un polvo de homopolímero o copolímero de propileno específico. Además, se refiere a una composición de polipropileno que comprende el homopolímero y/o copolímero de propileno así como a un proceso para preparar tal composición. La invención también se refiere a un proceso para producir homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga por medio de un proceso de modificación reactiva.
- 10 Los homopolímeros y copolímeros de propileno son adecuados para numerosas aplicaciones tales como envasado, productos textiles, automoción, equipo de laboratorio y tuberías. Estos polímeros presentan diversas propiedades tales como, por ejemplo, módulo, resistencia a la tracción, rigidez y resistencia térmica elevadas. Estas propiedades hacen de los polipropilenos materiales muy atractivos en numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, espuma.
- 15 Las espumas termoplásticas poseen por lo general una estructura celular generada por la expansión de un agente de soplado. La estructura celular proporciona propiedades únicas que permiten que los plásticos espumados se usen para diversas aplicaciones industriales. Debido a las propiedades ventajosas mencionadas anteriormente del polipropileno, se ha considerado la espuma hecha de polipropileno como sustituto de otras espumas termoplásticas tales como, por ejemplo, polietileno y poliestireno. Sin embargo, también se conoce que los materiales de
- 20 polipropileno exhiben algunas desventajas durante el procesamiento termoplástico, lo que limita su uso para la preparación de espumas. En particular, numerosos polipropilenos tienen una baja resistencia en estado fundido y/o baja extensibilidad en estado fundido. Las aplicaciones para espuma requieren una alta resistencia en estado fundido y al mismo tiempo buenas propiedades de fluido. Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar estas propiedades del polipropileno.
- 25 Este objetivo se puede alcanzar sometiendo el polipropileno a un proceso de modificación posterior al reactor tal como, por ejemplo, un proceso de alta resistencia en estado fundido (HMS). Este proceso genera ramificación en el material de polipropileno dando como resultado polipropileno ramificado de cadena larga. La ramificación de cadena larga se asocia generalmente a resistencia en estado fundido mejorada. Por lo tanto, estos polipropilenos
- 30 ramificados de cadena larga se usan a menudo para preparar espumas.
- Un reto en el campo de los propileno ramificados de cadena larga existentes y sus composiciones es que su producción conduce generalmente a la formación de geles. La formación de geles da como resultado una resistencia en estado fundido baja e indeseable en el propileno así como un rendimiento mecánico malo e indeseable de la
- 35 espuma basada en el mismo. La formación de gel se ve reflejada mediante la denominada fracción insoluble en xileno en caliente (XHU). De ese modo, existe el deseo de mejorar el polipropileno con una alta resistencia en estado fundido con respecto a su contenido de gel. Mediante tal mejora, la espuma obtenida, cuando se usa tal polipropileno, tendrá propiedades mejoradas y altamente deseables.
- 40 El documento de Patente WO 2014/0016205 (en nombre de BOREALIS AG) describe un proceso de modificación posterior al reactor de alta resistencia en estado fundido (HMS) en el que se usan peróxido y butadieno para preparar materiales de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP). Los polipropilenos ramificados de cadena larga del documento de Patente WO 2014/0016205 se usan para preparar espumas con un contenido reducido de gel. Para la preparación del polipropileno ramificado de la cadena larga del documento de Patente WO
- 45 2014/0016205 se usa un polipropileno específico como material base. Se desvela que la reducción del contenido de gel solo se puede conseguir aumentando el MFR del material de polipropileno base usado para la preparación del polipropileno ramificado de cadena larga. Algunas de las desventajas de este método son la restricción necesaria a cierto intervalo de MFR del polipropileno base y además la limitación de alcanzar cualquier MFR deseado de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de mejorar las
- 50 propiedades del material de polipropileno ramificado de cadena larga, más específicamente su contenido de gel y mejorar las propiedades mecánicas de la espuma.
- El documento de Patente EP 2 520 425 se refiere a un polipropileno catalizado con metaloceno especial para espumas y a una espuma de polipropileno correspondiente.
- 55 El material de polipropileno adecuado para su uso en la preparación de un polipropileno ramificado de cadena larga, denominado en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento (b-PP), se puede producir usando un catalizador de Ziegler-Natta. Este tipo de catalizador contiene generalmente un donador de electrones interno. El tipo de donador de electrones interno usado más habitualmente en un catalizador de tipo Ziegler-Natta es un compuesto basado en ftalato. En la actualidad, en ocasiones se considera que los compuestos basados en el ftalato son
- 60 desventajosos en vista de problemas ambientales y para la salud. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de encontrar alternativas adecuadas para los materiales de polipropileno que contienen ftalatos, mientras que aún sigan teniendo propiedades iguales o incluso mejores en comparación con la técnica anterior.
- 65 De ese modo, existe la necesidad de un material de polipropileno adecuado para un proceso de HMS que dé como resultado un polipropileno ramificado de cadena larga de bajo contenido en gel mientras que al mismo tiempo

satisfaga los requisitos ambientales y para la salud futuros. Esta necesidad se satisface mediante la producción del polipropileno en presencia de un sistema de catalizador exento de ftalatos. Mediante el uso de tal sistema de catalizador es posible producir polipropileno ramificado de cadena larga exento de ftalatos, mientras que también se consiguen las propiedades mecánicas deseadas.

5 Las desventajas mencionadas anteriormente de una resistencia en estado fundido baja e indeseable del polipropileno, un alto contenido en gel indeseable y un bajo rendimiento mecánico de la espuma en presencia de ftalatos se han superado en la actualidad mediante la provisión de un polvo de homopolímero o copolímero de propileno, en el que el homopolímero o copolímero de propileno tiene un comonomero en el copolímero
10 seleccionado entre etileno, alfa olefina C₄-C₂₀ y cualquier combinación de los mismos, con un contenido de comonomero en el copolímero en el intervalo de un 0,1 a un 7,0 % en peso, una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo de un 0,8 a un 15,0 % en peso, un MFR₂ en el intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 min donde MFR₂ es el caudal en estado fundido medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y una carga de 2,16 kg, caracterizándose dicho polvo de homopolímero o copolímero de propileno por que

- 15
- a) la porosidad es mayor de un 8,0 %,
 - b) el tamaño mediana de partícula d₅₀ medido mediante análisis por tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y evaluado de acuerdo con la norma ISO 9276-6 está en el intervalo de 150 a 1500 µm,
 - 20 c) el tamaño de partícula de corte superior d₉₅, medido mediante análisis por tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y evaluado de acuerdo con la norma ISO 9276-6 está en el intervalo de 500 a 4000 µm y
 - d) dicho homopolímero o copolímero de propileno está exento de compuesto ftálico.

Este material se denominará en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento PP-A.

25 El homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la invención (PP-A) puede ser un material de partida adecuado para su uso en un proceso de HMS para la producción de polipropileno ramificado de cadena larga o sus composiciones y espumas que tienen un bajo contenido en gel preparadas a partir del mismo.

30 Se describen copolímeros de propileno que están exentos de catalizador que origina ftalatos en el documento de Patente WO2013/098150. Aunque el documento de Patente WO2013/098150 describe copolímeros de propileno exentos de ftalato, las características y la aplicación de tales materiales se centran en el campo de las tuberías y no de la espuma. Además, el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula relacionados con el polímero resultante no se desvelan en este documento.

35 Descripción de la invención

La presente invención proporciona un polvo de homopolímero o copolímero de propileno, en el que el homopolímero o copolímero de propileno tiene un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa olefina C₄-C₂₀ y cualquier combinación de los mismos, con un contenido de comonomero en el copolímero en el intervalo de un 0,1 a un 7,0 % en peso, una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo de un 0,8 a un 15,0 % en peso, un MFR₂ en el intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 min donde MFR₂ es el caudal en estado fundido medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y una carga de 2,16 kg, caracterizándose dicho polvo de homopolímero o copolímero de propileno por que

- 45
- a) la porosidad es mayor de un 8,0 %,
 - b) el tamaño mediana de partícula d₅₀ medido mediante análisis por tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y evaluado de acuerdo con la norma ISO 9276-6 está en el intervalo de 150 a 1500 µm,
 - c) el tamaño de partícula de corte superior d₉₅, medido mediante análisis por tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y evaluado de acuerdo con la norma ISO 9276-6 está en el intervalo de 500 a 4000 µm y
 - 50 d) dicho homopolímero o copolímero de propileno está exento de compuesto ftálico.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "compuesto ftálico" se refiere a ácido ftálico (n.º CAS 88-99-3), sus mono y diésteres con alcoholes alifáticos, alicíclicos y aromáticos así como a anhídrido ftálico.

55 De acuerdo con la presente invención, la expresión "homopolímero de propileno" se refiere a un propileno que consiste básicamente, es decir, en al menos un 99,0 % en peso, más preferentemente en al menos un 99,5 % en peso, aún más preferentemente en al menos un 99,8 % en peso, tal como al menos un 99,9 % en peso de unidades de propileno. En otra realización, solo son detectables unidades de propileno, es decir, solo se ha polimerizado propileno.

60 De acuerdo con la presente invención, la expresión "copolímero de propileno" se refiere a un copolímero que comprende unidades obtenidas a partir de propileno y al menos un comonomero seleccionado entre etileno y alfa-olefinas C₄-C₂₀, preferentemente etileno o al menos una alfa-olefina C₄-C₁₀. Por lo tanto, el copolímero de propileno comprende unidades obtenidas a partir de propileno y al menos un comonomero lineal o ramificado seleccionado entre el grupo que consiste en etileno, alfa-olefina C₄, alfa-olefina C₅, alfa-olefina C₆, alfa-olefina C₇, alfa-olefina C₈, alfa-olefina C₉, y alfa-olefina C₁₀. Más preferentemente, el copolímero de propileno comprende unidades obtenidas a

partir de propileno y al menos un comonómero seleccionado entre etileno o alfa-olefina C₄, lineal, más preferentemente seleccionado entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en el que son preferentes etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En particular, es preferente que el copolímero de propileno consista en unidades obtenidas a partir de propileno y etileno.

La cantidad de unidades obtenidas a partir de etileno y/o alfa-olefinas C₄-C₂₀ en el copolímero de propileno está en el intervalo de un 0,1 a un 7,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de un 0,3 a un 6,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo de un 0,4 a un 6,0 % en peso. Un límite inferior adecuado puede ser un 0,1 % en peso, preferentemente un 0,3 % en peso, más preferentemente un 0,4 % en peso. Un límite superior adecuado puede ser un 7,0 % en peso, preferentemente un 6,5 % en peso, más preferentemente un 6,0 % en peso. Están incluidos los valores inferior y superior indicados en los intervalos.

En una realización preferente, el copolímero de propileno es un copolímero aleatorio de propileno y las unidades obtenidas a partir de etileno y/o alfa-olefinas C₄-C₂₀ están distribuidas de forma aleatoria en el copolímero de propileno. El copolímero de propileno tendría de ese modo un contenido relativo de secuencias de etileno aisladas con respecto a en bloque (I(E)) en el intervalo de un 45,0 a un 69,0 %. Más preferentemente, el contenido relativo de secuencias de etileno aisladas con respecto a en bloque (I(E)) estará en el intervalo de un 50,0 % a un 68,0 %, tal como en el intervalo de un 52,0 % a un 67,0 %. El contenido (I(E)) se define mediante la ecuación (I):

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

en la que

I(E) es el contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas con respecto a en bloque [en %];

fPEP es la fracción molar de las secuencias propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción molar de las secuencias propileno/etileno/etileno (PEE) y de las secuencias etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

fEEE es la fracción molar de las secuencias etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra.

Todas las concentraciones de secuencias se basan en análisis estadístico de tríadas de los datos de RMN ¹³C.

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

Generalmente, el caudal en estado fundido (MFR₂) del homopolímero o copolímero de propileno está entre 0,1 y 1,5 g/10 min. El MFR₂ del homopolímero o copolímero de propileno se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y con una carga de 2,16 kg. Independientemente de la naturaleza exacta del homopolímero o copolímero de propileno, es preferente que el MFR esté entre 0,2 y 1,3 g/10 min, más preferentemente el MFR está entre 0,25 y 1,2 g/10 min. Un límite inferior adecuado puede ser 0,1 g/10 min, preferentemente 0,2 g/10 min, más preferentemente 0,25 g/10 min. Un límite superior adecuado puede ser 1,5 g/10 min, preferentemente 1,3 g/10 min, más preferentemente 1,2 g/10 min. Están incluidos los valores inferior y superior indicados en los intervalos.

La porosidad y el volumen de poro específico del polvo de homopolímero o copolímero de propileno de la invención se miden mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133 en combinación con medición de densidad de helio de acuerdo con la norma DIN 66137-2. La porosidad se calcula mediante la ecuación (II) como sigue a continuación:

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

La porosidad del homopolímero o copolímero de propileno de la invención es mayor de un 8,0 %, preferentemente en el intervalo de un 8,5 a un 14,0 %, más preferentemente en el intervalo de un 9,0 a un 13,0 %. El volumen de poro específico del homopolímero o copolímero de propileno de la invención es generalmente mayor que 0,10 cm³/g, preferentemente en el intervalo de 0,11 a 0,22 cm³/g, más preferentemente en el intervalo de 0,12 a 0,20 cm³/g.

De acuerdo con la invención, el tamaño mediano de partícula d₅₀ y el tamaño de partícula de corte superior d₉₅ del homopolímero o copolímero de propileno se miden mediante análisis de tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y se evalúan de acuerdo con la norma ISO 9276-2. El tamaño mediano de partícula d₅₀ está en el intervalo de 150 a 1500 μm, preferentemente en el intervalo de 200 a 1300 μm, más preferentemente en el intervalo de 250 a

1200 µm. El tamaño de partícula de corte superior d95 está en el intervalo de 500 a 4000 µm, preferentemente en el intervalo de 600 a 3500 µm, más preferentemente en el intervalo de 550 a 3000 µm.

5 El homopolímero o copolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización en presencia de un sistema de catalizador que comprende: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 a 6 (TM), conteniendo el catalizador un donador interno, b) opcionalmente un cocatalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (ED) y en el que, si estuviera presente, la proporción molar del cocatalizador (Co) con respecto al donador externo (ED) [Co/ED] está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y en el que la proporción molar del cocatalizador (Co) con respecto al metal de transición del Grupo 4 a 6 (TM) [Co/TM] está en el intervalo de 40,0 a 10 500 mol/mol; caracterizado por que el homopolímero o copolímero de propileno resultante tiene

- a) una porosidad mayor de un 8,0 %,
- b) una mediana de tamaño de partícula d50 en el intervalo de 150 a 1500 µm,
- c) un tamaño de partícula de corte superior d95 en el intervalo de 500 a 4000 µm y

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

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

20 Preferentemente, dicho polvo de homopolímero o copolímero de propileno se caracteriza además por un volumen de poro específico de más de 0,10 cm³/g, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,11 a 0,22 cm³/g, tal como en el intervalo de 0,12 a 0,20 cm³/g.

25 Los homopolímeros o copolímeros de propileno de acuerdo con las dos realizaciones descritas anteriormente pueden ser unimodales o multimodales, en vista de la distribución de peso molecular y/o en vista de la distribución de contenido de comonómero en el caso del copolímero de propileno.

30 Cuando el homopolímero o copolímero de propileno es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular y/o el contenido de comonómero, se puede preparar en un proceso de etapa individual, por ejemplo, tal como un proceso en suspensión o en fase gaseosa en un reactor de suspensión o de fase gaseosa, respectivamente.

35 Preferentemente, el homopolímero o copolímero de propileno unimodal se prepara en un reactor de suspensión. Alternativamente, el homopolímero o copolímero de propileno unimodal se puede producir en un proceso de múltiples etapas usando en cada etapa condiciones de proceso que dan como resultado propiedades de polímero similares.

Los términos "multimodal" o "bimodal" usados en el presente documento se refieren a la modalidad del polímero, es decir

- 40 ■ la forma de la curva de distribución de peso molecular del homopolímero o copolímero, que es la representación gráfica de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular
- o
- la forma de la curva de distribución del contenido de comonómero del copolímero, que es la representación gráfica del contenido de comonómero en función del peso molecular de las fracciones de polímero.

45 Como se explicará posteriormente, las fracciones de polímero del homopolímero o copolímero de propileno se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y operando a diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de monómero dependiendo del tipo de polímero de propileno producido (homopolímero o copolímero de propileno). Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de monómero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenido de monómero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos estar ensanchadas de forma distintiva cuando se comparan con las curvas de las fracciones individuales. Tal polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas. Por lo tanto, el homopolímero o copolímero de propileno puede ser multimodal, tal como bimodal, en vista del peso molecular y/o contenido de comonómero dependiendo del tipo de polímero de propileno producido (homopolímero o copolímero de propileno).

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

65 Los procesos de polimerización que son adecuados para producir el homopolímero o copolímero de propileno de la

presente invención se conocen en el estado de la técnica y comprenden al menos una etapa de polimerización, donde la polimerización se lleva a cabo por lo general en solución, suspensión, masa, o fase gaseosa. Por lo general, el proceso de polimerización comprende etapas o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor de masa y al menos una zona de reactor de fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y estando dispuestos todos los reactores en cascada. En una realización particularmente preferente, el proceso de polimerización comprende al menos un reactor de masa y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procesos preferentes, el proceso comprende un reactor de masa y al menos dos, por ejemplo dos o tres reactores de fase gaseosa. El proceso puede comprender además reactores previos y posteriores. Los reactores previos comprenden por lo general reactores de polimerización previa. En este tipo de procesos, es preferente el uso de mayores temperaturas de polimerización con el fin de conseguir propiedades específicas del polímero. Las temperaturas habituales en estos procesos son 70 °C o mayor, preferentemente 80 °C o mayor, incluso 85 °C o mayor. Las mayores temperaturas de polimerización que se han mencionado anteriormente se pueden aplicar en algunos o en todos los reactores de la cascada de reactores.

Para la producción del homopolímero o copolímero de propileno, se usa un tipo específico de catalizador de Ziegler-Natta. Es esencial que el donador interno no sea un compuesto ftálico. Preferentemente, en toda la preparación del catalizador no se usa ningún compuesto de ftalato y de ese modo el catalizador final no contiene ningún compuesto ftálico. Por lo tanto, los homopolímeros o copolímeros de propileno están exentos de compuestos ftálicos.

El catalizador que se usa en la presente invención pertenece al grupo de los catalizadores de Ziegler-Natta. Generalmente, estos catalizadores comprenden uno o más compuestos de un metal de transición del Grupo 4 a 6 que se define en la IUPAC versión 2013, tal como titanio, además de un compuesto de metal del Grupo 2, tal como un compuesto de magnesio y un donador interno (ID). En la presente invención, el donador interno (ID) se elige para que no sea un compuesto ftálico, y de este modo el catalizador está completamente exento de compuestos ftálicos indeseables. Además, el catalizador sólido está preferentemente exento de cualquier material de soporte externo, tal como sílice o $MgCl_2$, y de ese modo el catalizador está autosoportado.

El catalizador sólido es obtenible mediante el siguiente procedimiento general:

a) proporcionar una solución de

a₁) al menos un alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₂) al menos un alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) una mezcla del alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (Ax') y un alcoxi compuesto de metal del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) un compuesto de metal del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o una mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_{m'}X_{2-m'}$, donde M es un metal del Grupo 2, X es un halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de 2 a 16 átomos de carbono, y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n + m + (2 - n - m) = 2$, con la condición de que n y m no son 0 simultáneamente, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) añadir dicha solución de la etapa a) al menos a un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas del componente de catalizador sólido

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

El donador interno (ID) o un precursor del mismo se añade preferentemente la solución de la etapa a) o al compuesto de metal de transición antes de añadir la solución de la etapa a).

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

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

En el método de emulsión-solidificación, por lo general se añade en la etapa b) la solución de la etapa a) al menos al un compuesto de metal de transición a una temperatura menor, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente

de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión la temperatura se mantiene por lo general de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las pequeñas gotas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición de catalizador activo. La solidificación (etapa c) de las pequeñas gotas se lleva a cabo de forma adecuada por calentamiento de la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C. En la presente invención se usa preferentemente el catalizador preparado mediante el método de emulsión-solidificación.

En la etapa a) se usa preferentemente la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

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

Algunos ejemplos ilustrativos de los alcoholes (A) son monoéteres de glicol. Los alcoholes preferentes (A) son monoéteres de glicol C₂ a C₄, en los que los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferentes son 2-(2-etilhexiloxi) etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, siendo particularmente preferentes 2-(2-etilhexiloxi) etanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol.

El alcohol monohídrico (B) ilustrativo está representado por la fórmula estructural ROH siendo R un resto alquilo C₂-C₁₆ de cadena lineal o ramificado, preferentemente un resto alquilo C₄ a C₁₀, más preferentemente un resto alquilo C₄ a C₈. El alcohol monohídrico más preferente es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferentemente la mezcla de alcoxi compuestos de Mg (Ax) y (Bx) o la mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se usan y se emplean en una proporción molar de Bx:Ax o B:A de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 6:1 a 1:6, aún más preferentemente de 5:1 a 1:3, lo más preferentemente de 5:1 a 3:1.

El alcoxi compuesto de magnesio puede ser un producto de reacción de un alcohol o alcoholes, como se ha definido anteriormente y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesio, alcóxido de alquil magnesio, dialcóxido de magnesio, haluro de alcoxi magnesio, y haluro de alquil magnesio. Además, se pueden usar dialcóxido de magnesio, diarilóxido de magnesio, diarilhaluro de magnesio, arilóxido de magnesio y alquil arilóxido de magnesio. Los grupos alquilo del compuesto de magnesio pueden ser grupos alquilo C₁-C₂₀ similares o diferentes, preferentemente grupos alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio habituales, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Se usan preferentemente dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferentes son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio reaccione además de con el alcohol (A) y alcohol (B) con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dicho compuesto de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferentes, si se usan, son alcoholes en los que R'' es un resto de hidrocarburo C₂ a C₁₀ de cadena lineal, cíclico o ramificado y m es un número entero de 2 a 6.

Los alcoxi compuestos de magnesio de la etapa a) se seleccionan de ese modo entre el grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio o una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

El disolvente que se emplea para la preparación del presente catalizador se puede seleccionar entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o las mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. En particular son preferentes hexanos y pentanos.

La reacción para la preparación del alcoxi compuesto de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 a 70 °C. El experto en la materia conoce la forma de seleccionar la temperatura más adecuada dependiendo del compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes usados.

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 como se define en la IUPAC versión 2013 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, tal como TiCl₄.

El donador interno (ID) no ftálico que se usa en la preparación del catalizador que se usa en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de ácidos (di)carboxílicos no ftálicos, 1,3-diésteres, derivados y mezclas de los mismos. Un donador especialmente preferente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos monoinsaturados, en particular un éster que pertenece a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos,

citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y los derivados de cualquiera de ellos y/o las mezclas de cualquiera de ellos. Los ejemplos preferentes son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferentemente citraconatos.

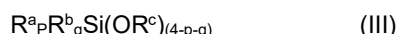
5 Aquí y en lo sucesivo en el presente documento, el término derivado incluye compuestos sustituidos.

En el método de emulsión-solidificación, el sistema líquido-líquido de dos fases se puede formar por agitación sencilla y opcionalmente adición (adicional) de un disolvente o disolventes y/o aditivos, tal como un agente de minimización de la turbulencia (TMA) y/o un agente emulgente y/o un estabilizador de emulsión, tal como un
10 tensioactivo, que se usan de una forma conocida en la técnica. Estos disolventes y/o aditivos se usan para facilitar la formación de la emulsión y/o estabilizarla. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Son particularmente preferentes los (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ sin ramificar tales como, por ejemplo, metacrilato de poli(hexadecilo) y metacrilato de poli(octadecilo) y las mezclas de los mismos. El agente de minimización de la turbulencia (TMA), si se usara, se selecciona preferentemente entre polímeros de monómeros de α-olefina con 6 a
15 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o las mezclas de los mismos. El más preferente es polideceno.

El producto sólido formado por partículas obtenido mediante el método de precipitación o emulsión-solidificación se puede lavar al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces.
20 El lavado puede tener lugar con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El lavado también es posible con TiCl₄ opcionalmente combinado con el hidrocarburo aromático y/o alifático. Los líquidos de lavado también pueden contener donadores y/o compuestos del Grupo 13, tales como trialkil aluminio, compuestos de alquil aluminio halogenados o compuestos de alcoxi aluminio. También se pueden añadir compuestos de aluminio durante la síntesis del catalizador. El catalizador se puede secar adicionalmente, por
25 ejemplo mediante evaporación o lavado abundante con nitrógeno o se puede suspender en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

El catalizador de Ziegler-Natta obtenido finalmente se obtiene de forma deseable en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño medio de partícula de 5 a 200 μm, preferentemente de 10 a 100 μm. Las
30 partículas son generalmente compactas con baja porosidad y tienen generalmente un área superficial inferior a 20 g/m², más preferentemente inferior a 10 g/m². Por lo general, la cantidad de Ti presente en el catalizador está en el intervalo de un 1 a un 6 % en peso, la cantidad de Mg está en el intervalo de un 10 a un 20 % en peso y la cantidad de donador interno presente en el catalizador está en el intervalo de un 10 a un 40 % en peso de la composición de catalizador. Una descripción detallada de la preparación de los catalizadores que se usan en la
35 presente invención se desvela en los documentos de Patente WO 2012/007430, EP2610271 y EP2610272 que se incorporan al presente documento por referencia.

Un donador externo (ED) está presente preferentemente como componente adicional en el proceso de polimerización. Los donadores externos (ED) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas,
40 compuestos heterocíclicos y las mezclas de estos. Es especialmente preferente usar un silano. Lo más preferente es usar silanos de fórmula general (III)



45 en la que R^a, R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que varían de 0 a 3 siendo su suma (p + q) menor o igual que 3. R^a, R^b y R^c se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Algunos ejemplos específicos de silanos de acuerdo con la fórmula (III) son (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂, (fenil)₂Si(OCH₃)₂ y (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂. Otro silano más preferente está de acuerdo con la fórmula general (IV)



50 en la que R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, es preferente que R³ y R⁴ se seleccionen independientemente entre el 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. Lo más preferentemente se usa etilo.

Además del catalizador de Ziegler-Natta y el donador externo (ED) opcional se puede usar un cocatalizador. El
60 cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC, versión 2013), tal como, por ejemplo, un compuesto de aluminio, por ejemplo un organoaluminio o un compuesto de haluro de aluminio. Un ejemplo de un compuesto de organoaluminio es un compuesto de alquil aluminio o haluro de alquil aluminio. Por lo tanto, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio o las mezclas de los mismos. En una realización específica,
65 el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

Generalmente, la proporción entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la proporción entre el

cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] se elige cuidadosamente para cada proceso. La proporción entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED), [Co/ED] puede estar de forma adecuada en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol, preferentemente en el intervalo de 4,0 a 35,0 mol/mol, más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 30,0 mol/mol. Un límite inferior adecuado puede ser 3,0 mol/mol, preferentemente 4,0 mol/mol, más preferentemente 5,0 mol/mol. Un límite superior adecuado puede ser 45,0 mol/mol, preferentemente 35,0 mol/mol, más preferentemente 30,0 mol/mol. Están incluidos los valores inferior y superior indicados en los intervalos.

La proporción entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM), [Co/TM] puede estar de forma adecuada en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol, preferentemente en el intervalo de 50,0 a 400 mol/mol, más preferentemente en el intervalo de 60,0 a 350 mol/mol. Un límite inferior adecuado puede ser 40,0 mol/mol, preferentemente 50,0 mol/mol, más preferentemente 60,0 mol/mol. Un límite superior adecuado puede ser 500 mol/mol, preferentemente 400 mol/mol, más preferentemente 350 mol/mol. Están incluidos los valores inferior y superior indicados en los intervalos.

La presente memoria descriptiva también describe un proceso para la producción de un homopolímero o copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención donde tal homopolímero o copolímero de propileno se produce en un proceso de polimerización en presencia de un sistema de catalizador que comprende: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 a 6 (TM), conteniendo el catalizador un donador interno, b) opcionalmente un cocatalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (ED) y donde, si estuvieran presentes, la proporción molar [Co/ED] del cocatalizador (Co) con respecto al donador externo (ED) está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y en el que la proporción molar [Co/TM] del cocatalizador (Co) con respecto al metal de transición del Grupo 4 a 6 (TM) está en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol; caracterizado por que el donador interno comprendido en el catalizador de Ziegler-Natta (a) es un compuesto no ftálico.

Para el sistema de catalizador y los compuestos comprendidos en tal sistema de catalizador, se hace referencia a lo que se ha descrito anteriormente.

La presente invención proporciona junto al homopolímero o copolímero de propileno que se ha descrito anteriormente también una composición de polipropileno que comprende el homopolímero y/o copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención y al menos uno o más aditivos, caracterizada por que la composición de polipropileno está exenta de compuesto ftálico. Algunos aditivos ilustrativos que se usan en la composición de polipropileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles impedidos estéricamente, fosfitos/fosfonitos, antioxidantes que contienen azufre, secuestradores de radicales alquilo, aminas aromáticas, estabilizantes de amina impedida, o las mezclas de los mismos), desactivadores de metales (por ejemplo, Irganox® MD 1024), o estabilizantes de UV (por ejemplo, estabilizantes de luz de amina impedida). Otros aditivos habituales son modificadores tales como agentes antiestáticos o antiniebla (por ejemplo, aminas y amidas etoxiladas o ésteres de glicerol), secuestradores de ácido (por ejemplo, estearato de Ca), agentes de soplado, agentes de adherencia (por ejemplo, poliisobuteno), lubricantes y resinas (por ejemplo, ceras de ionómero, ceras de polietileno y copolímero de etileno, ceras de Fischer-Tropsch, ceras basadas en montana, compuestos basados en flúor, o ceras de parafina), agentes de nucleación (por ejemplo, talco, benzoatos, compuestos basados en fósforo, sorbitoles, compuestos basados en nonitol o compuestos basados en amida), así como agentes de deslizamiento y antibloqueamiento (por ejemplo, erucamida, oleamida, talco, sílice natural y sílice o zeolitas sintéticas) y las mezclas de los mismos.

Generalmente, la cantidad total de aditivos en la composición de polipropileno es no más de un 5,0 % en peso, preferentemente no más de un 1,0 % en peso, tal como en el intervalo de un 0,005 a un 0,995 % en peso, más preferentemente no más de un 0,8 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

La presente invención también proporciona un proceso para la producción de una composición de polipropileno de acuerdo con la invención en el que el homopolímero y/o copolímero de propileno de acuerdo con la invención se mezcla con al menos uno o más aditivos. Los aditivos se pueden introducir en el dispositivo de mezcla en estado fundido, por ejemplo, a través de una mezcla maestra. La mezcla se lleva a cabo preferentemente en un dispositivo de mezcla en estado fundido, más preferentemente en una extrusora. Los aditivos se pueden introducir en la extrusora, por ejemplo, a través de una alimentadora lateral.

La presente descripción describe además un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) que tiene un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa olefina C₄-C₂₀ y cualquier combinación de los mismos y un contenido de comonomero en el intervalo de un 0,1 a un 7,0 % en peso, caracterizado por que

- a) el caudal en estado fundido MFR₂ (230 °C) del b-PP está en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min según se mide de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) la resistencia en estado fundido F30 del b-PP está en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN en el que la resistencia en estado fundido F30 del b-PP se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005,
- c) la fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) del b-PP es menos de un 2,5 % en peso según se mide de acuerdo con la norma EN 579 y

d) el b-PP está exento de compuesto ftálico.

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

El caudal en estado fundido (MFR₂) de un homopolímero o copolímero de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP) puede estar en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min. El MFR₂ del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y con una carga de 2,16 kg. Independientemente de la naturaleza exacta del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP), es preferente que el MFR₂ esté entre 1,8 y 5,7 g/10 min, más preferentemente el MFR₂ está entre 2,0 y 5,5 g/10 min. Un límite inferior adecuado puede ser 1,5 g/10 min, preferentemente 1,8 g/10 min, más preferentemente 2,0 g/10 min. Un límite superior adecuado puede ser 6,0 g/10 min, preferentemente 5,7 g/10 min, más preferentemente 5,5 g/10 min. Están incluidos los valores inferior y superior indicados en los intervalos.

Generalmente, el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) tiene un bajo contenido de gel expresado mediante la fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) de acuerdo con la norma EN 579 de menos de un 2,5 % en peso, preferentemente de menos de un 2,0 % en peso, más preferentemente de menos de un 1,8 % en peso.

La resistencia en estado fundido F30 del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005 y está en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN, preferentemente en el intervalo de 20,0 a 45,0 cN, más preferentemente en el intervalo de 21,0 a 40,0 cN. Un límite inferior adecuado puede ser 18,0 cN, preferentemente 20,0 cN, más preferentemente 21,0 cN. Un límite superior adecuado puede ser 50,0 cN, preferentemente 45,0 cN, más preferentemente 40,0 cN. Están incluidos los valores superior e inferior indicados de los intervalos de la resistencia en estado fundido F30.

Es preferente que el homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) tenga una extensibilidad en estado fundido v30 medida de acuerdo con la norma ISO 16790:2005, mayor o igual que 200 mm/s, preferentemente en el intervalo de 210 a 500 mm/s, más preferentemente en el intervalo de 220 a 400 mm/s. Un límite inferior adecuado puede ser 200 mm/s, preferentemente 210 mm/s, más preferentemente 220 mm/s. Un límite superior adecuado puede ser 500 mm/s, preferentemente 400 mm/s. Están incluidos los valores superior e inferior indicados de los intervalos de la extensibilidad en estado fundido v30.

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

- a) el grupo de homopolímeros de propileno ramificados de cadena larga que tienen un punto de fusión de 159 a 170 °C, preferentemente de 161 a 167 °C, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357,
- b) el grupo de copolímeros de propileno ramificados de cadena larga que tienen un punto de fusión de 135 a 161 °C, preferentemente de 136 a 158 °C, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357 o
- c) mezclas de (a) y (b).

El homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) se produce generalmente mediante una modificación reactiva de al menos un polvo de homopolímero y/o copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención. Este proceso de modificación reactiva también es parte de la presente invención. La modificación reactiva para la producción del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo preferentemente mediante una reacción del polvo de homopolímero y/o copolímero de propileno con un agente formador de radicales libres de descomposición térmica y opcionalmente con un compuesto funcionalmente insaturado elegido entre:

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

Los peróxidos son los agentes formadores de radicales libres de descomposición térmica preferentes. Más preferentemente, el agente formador de radicales libres de descomposición térmica se selecciona entre el grupo que comprende peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato. Lo más preferentemente, el agente formador de radicales libres de descomposición térmica se selecciona entre el grupo que consiste preferentemente en peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato. Los siguientes peróxidos de acilo (ACPER) son particularmente preferentes: peróxido de benzoílo, peróxido de 4-clorobenzoílo, peróxido de 3-metoxibenzoílo y/o peróxido de metil benzoílo. Los ejemplos particularmente preferentes de peróxidos de alquilo (ALPER) son de peróxido de alil t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxibutano), 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butyl-4,4-bis(t-butilperoxi) valerato, peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo,

peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo, 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano, peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de t-butilo y/o peróxido de 1-hidroxibutilo n-butilo. Los ejemplos particularmente preferentes de perésteres y peroxi carbonatos (PER) son peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, perazelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, pertalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitro-perbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbiciclo-(2,2,1)heptano, perbutirato de t-butil-4-carbometoxi, percarboxilato de t-butilciclobutano, peroxicarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t-butilciclopropano, percinamato de t-butildimetilo, perbenzoato de t-butil-2-(2,2-difenilvinilo), perbenzoato de t-butil-4-metoxi, perbenzoato de t-butilo, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, pertoluato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, 2-propilperpenten-2-oato de t-butilo, 1-metilciclopropilo percarboxilato de t-butilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, N-succinimido percarboxilato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, t-butilo ácido permaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato de t-butilo y/o perpropionato de t-butilo.

También se contemplan mezclas de los agentes formadores de radicales libres enumerados anteriormente. De ese modo, por ejemplo, son posibles las siguientes combinaciones:

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

En la modificación reactiva para la producción de un homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la presente invención, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla de forma adecuada con 0,25 a 1,00 partes en peso (ppw) de peróxido por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, se mezcla preferentemente con 0,30 a 0,90 partes en peso (ppw) de peróxido por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, más preferentemente en presencia de 0,35 a 0,85 partes en peso (ppw) de peróxido por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. En una forma preferente de trabajar, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla de forma adecuada con 0,25 a 1,00 partes en peso (ppw) de peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y/o peroxicarbonato por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, preferentemente se mezcla con 0,25 a 1,00 partes en peso (ppw) de peróxido de acilo, peróxido de alquilo, peréster y/o peroxicarbonato por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno, más preferentemente se mezcla con 0,25 a 1,00 partes en peso (ppw) de carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (n.º CAS 2372-21-6) por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. El carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (n.º CAS 2372-21-6) está disponible en el mercado como Trigonox® BPIC-C75 (Akzo Nobel, NL). La cantidad de peróxido se calcula basándose en la suma de la totalidad del homopolímero y/o copolímero de propileno mezclado.

"Difuncionalmente insaturado o multifuncionalmente insaturado", como se ha usado anteriormente, significa la presencia de dos o más dobles enlaces no aromáticos, respectivamente. Solo se usan los compuestos difuncionalmente o multifuncionalmente insaturados que se pueden polimerizar con la ayuda de radicales libres. Algunos ejemplos adecuados son divinilbenceno o ciclopentadieno o polibutadieno. Preferentemente, los monómeros difuncionalmente insaturados se seleccionan entre:

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

Los monómeros difuncionalmente insaturados especialmente preferentes son 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno y divinilbenceno. El polímero difuncionalmente insaturado es preferente un polímero que comprende al menos uno de los monómeros difuncionalmente insaturados mencionados anteriormente. El polímero multifuncionalmente insaturado contiene más de un monómero insaturado que se ha descrito anteriormente. Algunos ejemplos de tales polímeros incluyendo oligómeros son

- polibutadienos, en especial cuando las diferentes microestructuras en la cadena de polímero, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-(vinilo) están principalmente en la configuración 1,2-(vinilo),
- copolímeros de butadieno y estireno que tienen la configuración 1,2-(vinilo) en la cadena de polímero.

Un polímero preferente es polibutadieno, en particular un polibutadieno que tiene más de un 50,0 % en peso del butadieno en la configuración 1,2-(vinilo). La configuración 1,2-(vinilo) se determina mediante espectroscopia por

RMN ¹H y ¹³C.

De acuerdo con la invención, se usa opcionalmente al menos un compuesto funcionalmente insaturado junto con el peróxido. Habitualmente se usan no más de tres compuestos funcionalmente insaturados diferentes; preferentemente se usa un compuesto funcionalmente insaturado. La expresión "compuesto funcionalmente insaturado" indica los compuestos funcionalmente insaturados que se han definido anteriormente.

Generalmente, el compuesto funcionalmente insaturado se puede usar en una concentración de 0,4 a 2,5 partes en peso (ppw) de compuesto funcionalmente insaturado por 100 partes en peso del homopolímero y/o copolímero de propileno, preferentemente en una concentración de 0,5 a 2,2 partes en peso (ppw) de compuesto funcionalmente insaturado por 100 partes en peso del homopolímero y/o copolímero de propileno, más preferentemente en una concentración de 0,7 a 2,0 partes en peso (ppw) de compuesto funcionalmente insaturado por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. En una forma preferente de trabajar, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla de forma adecuada con 0,4 a 2,5 partes en peso (ppw) de monómero difuncionalmente insaturado y/o polímero difuncionalmente insaturado y/o polímero multifuncionalmente insaturado, por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. Más preferentemente, el homopolímero y/o copolímero de propileno se mezcla con 0,4 a 2,5 partes en peso (ppw) de monómero difuncionalmente insaturado y/o polímero multifuncionalmente insaturado, por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. Lo más preferentemente, se mezcla con 0,4 a 2,5 partes en peso (ppw) de 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno, divinilbenceno, polibutadieno y/o una mezcla de cualquiera de ellos, por 100 partes en peso de homopolímero y/o copolímero de propileno. La cantidad de compuesto funcionalmente insaturado se calcula basándose en la suma de la totalidad del homopolímero y/o copolímero de propileno mezclado.

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

A menos que se indique explícitamente lo contrario en lo sucesivo, la expresión "homopolímero y/o copolímero de propileno" indica el material de polímero que se ha definido previamente. A menos que se indique explícitamente lo contrario en lo sucesivo, la expresión "compuesto funcionalmente insaturado" indica un compuesto que se ha definido previamente.

Se ha de entender que cuando se usan tanto un peróxido como un compuesto funcionalmente insaturado, se pueden añadir en cada situación conjuntamente o por separado en una o más porciones. Cuando se añaden conjuntamente se pueden añadir de una vez en la etapa de premezcla, por ejemplo. Cuando el peróxido y el compuesto funcionalmente insaturado se añaden por separado, cada uno se puede dividir en dos o más adiciones. Por ejemplo: una primera adición en una etapa de premezcla y una segunda adición en una etapa de mezcla en estado fundido. Sin embargo, también son posibles otros esquemas de adición. Es preferente la adición completa del compuesto funcionalmente insaturado y el peróxido en una etapa de premezcla.

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

El homopolímero y/o copolímero de propileno se puede premezclar con el compuesto funcionalmente insaturado y el peróxido en un dispositivo de mezcla de polvo, tal como, por ejemplo, una mezcladora horizontal con agitador de palas. La premezcla se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 20 a 100 °C, preferentemente a una temperatura del polvo de polímero de 30 a 90 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 80 °C. El tiempo de residencia del homopolímero y/o copolímero de propileno en la etapa de premezcla es habitualmente al menos 2 minutos, preferentemente en el intervalo de 5 a 30 minutos, más preferentemente en el intervalo de 8 a 20 minutos. Después de la etapa de premezcla, el material premezclado se mezcla en estado fundido a continuación a una temperatura de barril en el intervalo de 180 a 300 °C, que no es necesariamente constante a lo largo del proceso completo de mezcla en estado fundido. La temperatura de barril está preferentemente en el intervalo de 200 a 280 °C. El material premezclado se mezcla en estado fundido preferentemente en un dispositivo de mezcla en estado fundido continuo tal como, por ejemplo, una extrusora de husillo individual, una extrusora de doble husillo corrotatoria o una amasadora corrotatoria. Preferentemente, el dispositivo de mezcla en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de boquilla. Más preferentemente, se mantiene un perfil de temperatura específico a lo largo del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido, teniendo una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la boquilla, definiéndose todas las temperaturas como las temperaturas de barril. La temperatura de barril T1 (en la zona de alimentación) está preferentemente en el intervalo de 180 a 260 °C. La temperatura de barril T2 (en la zona de amasado) está preferentemente en el intervalo de 260 a 300 °C. La temperatura de barril T3 (en la zona de la boquilla) que está preferentemente en el intervalo de 220 a 280 °C. La velocidad del husillo en el

dispositivo de mezcla en estado fundido se puede ajustar dependiendo de las características del material. El experto en la materia está muy familiarizado con esto y puede determinar con facilidad la velocidad apropiada del husillo. Generalmente, la velocidad del husillo se puede ajustar a un intervalo de 100 a 750 rotaciones por minuto (rpm), preferentemente a un intervalo de 150 a 650 rotaciones por minuto (rpm). Después de la etapa de mezcla en estado fundido, el fundido de homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga resultante se puede convertir en microgránulos, por ejemplo, en un granulador submarino o después de la solidificación de uno o más cordones en un baño de agua, en un granulador de cordones.

La presente descripción describe además una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la invención y al menos uno o más de otros compuestos elegidos entre: aditivos y polímeros, caracterizada por que tal composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tiene

- a) un caudal en estado fundido MFR_2 (230 °C) en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min según se mide de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) una resistencia en estado fundido F30 en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN, en el que la resistencia en estado fundido F30 se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005,
- c) una fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) de menos de un 2,5 % en peso según se mide de acuerdo con la norma EN 579 y
- d) la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está exenta de compuesto ftálico.

La presente descripción describe una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) que consiste en un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la invención y al menos uno o más de otros compuestos elegidos entre: aditivos y/o polímeros, caracterizada por que tal composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tiene:

- a) un caudal en estado fundido MFR_2 (230 °C) en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min según se mide de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) una resistencia en estado fundido F30 en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN, en el que la resistencia en estado fundido F30 se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005,
- c) una fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) de menos de un 2,5 % en peso según se mide de acuerdo con la norma EN 579 y
- d) la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está exenta de compuesto ftálico.

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

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

El caudal en estado fundido (MFR_2) de una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min. Preferentemente, el MFR_2 para dicha composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está en el intervalo de 1,8 a 5,7 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 5,5 g/10 min, el MFR_2 para la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y con una carga de 2,16 kg. Un límite inferior adecuado puede ser 1,5 g/10 min, preferentemente 1,8 g/10 min, más preferentemente 2,0 g/10 min. Un límite superior adecuado puede ser 6,0 g/10 min, preferentemente 5,7 g/10 min, más preferentemente 5,5 g/10 min. Están incluidos los valores inferior y superior indicados de los intervalos de MFR_2 .

Generalmente, la composición de polipropileno ramificada de cadena larga (b-PP-C) tiene un bajo contenido de gel expresado mediante la fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) medida de acuerdo con la norma EN 579 de menos de un 2,5 % en peso, preferentemente de menos de un 2,0 % en peso, más preferentemente de menos de un 1,8 % en peso.

La resistencia en estado fundido F30 de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la invención se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005 y está en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN, preferentemente en el intervalo de 20,0 a 45,0 cN, más preferentemente en el intervalo de 21,0 a 40,0 cN. Un límite inferior adecuado puede ser 18,0 cN, preferentemente 20,0 cN, más preferentemente 21,0 cN. Un límite superior adecuado puede ser 50,0 cN, preferentemente 45,0 cN más preferentemente 40,0 cN. Están incluidos los valores inferior y superior indicados de la resistencia en estado fundido F30.

Es preferente que la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tenga una extensibilidad en estado fundido v30 medida de acuerdo con la norma ISO 16790:2005, mayor o igual que 200 mm/s, preferentemente

en el intervalo de 210 a 500 mm/s, más preferentemente en el intervalo de 220 a 400 mm/s. Un límite inferior adecuado puede ser 200 mm/s, preferentemente 210 mm/s, más preferentemente 220 mm/s. Un límite superior adecuado puede ser 500 mm/s, preferentemente 400 mm/s. Están incluidos los valores inferior y superior indicados de los intervalos de extensibilidad en estado fundido v30.

5 Es preferente que la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) final satisfaga los mismos requisitos que su respectivo homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) en lo que respecta a las siguientes características: MFR₂, resistencia en estado fundido F30, XHU, extensibilidad en estado fundido v30 y que esté exenta de compuesto ftálico.

10 La composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) puede comprender además cargas y/o agentes de refuerzo. Las cargas que se usan en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a, talco, carbonato de calcio, sulfato de calcio, arcilla, caolín, sílice, vidrio, sílice ahumada, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina, alúmina hidratada tal como trihidrato de alúmina, microesferas de vidrio, microesferas de cerámica, harina de madera, polvo de mármol, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario y/o dióxido de titanio. Los agentes de refuerzo que se usan en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a, fibras minerales, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras orgánicas y fibras de polímero. Preferentemente, la cantidad total de aditivos, polímeros, 15 cargas, agentes de refuerzo y/o las combinaciones de los mismos en la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la invención es no más de un 5,0 % en peso, más preferentemente no más de un 1,0 % en peso, tal como en el intervalo de un 0,005 a un 0,995 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la invención.

25 La presente invención también proporciona un proceso para la producción de una composición de polipropileno ramificado de cadena larga de acuerdo con la invención en la que el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la invención está mezclado con al menos uno o más compuestos elegidos entre aditivos, polímeros, cargas, agentes de refuerzo y cualquier combinación de ellos. Los compuestos elegidos entre aditivos, polímeros, cargas y/o agentes de refuerzo se pueden introducir en el dispositivo de mezcla en estado fundido a través de una mezcla maestra, por ejemplo. La mezcla se lleva a cabo preferentemente en un dispositivo de mezcla en estado fundido, más preferentemente en una extrusora. Los compuestos se pueden introducir en la extrusora a través de un alimentador lateral, por ejemplo.

35 La presente memoria descriptiva también describe un artículo preparado a partir de

a) un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) como se ha descrito anteriormente y/o

b) una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) como se ha descrito anteriormente.

40 Los artículos adecuados preparados a partir de un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) son, por ejemplo, juguetes, empuñaduras, mangos, suelos, ruedas, muebles y pies de electrodomésticos, mangueras, suministros de oficina, tubos, tapas, taponos, utensilios de cocina, tuberías, fibras, cintas o espumas. Un artículo preferente preparado a partir de un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) es una espuma o un artículo espumado.

45 La espuma puede comprender el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga. Preferentemente, la espuma comprende al menos un 70,0 % en peso, más preferentemente al menos un 80,0 % en peso, lo más preferentemente al menos un 90,0 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95,0 % en peso, del homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga. El porcentaje en peso (% en peso) dado anteriormente se calcula basándose en el total de material termoplástico comprendido en la espuma. En una realización preferente, la espuma consiste en el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga.

50 La invención proporciona además un proceso de transformación en estado fundido para la producción de un artículo, preferentemente una espuma o un artículo espumado, que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) de acuerdo con la invención y una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) de acuerdo con la invención.

60 La formación de espuma se puede conseguir mediante agentes espumantes químicos y/o físicos. Las líneas de formación de espuma apropiadas pertenecen al estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en S.-T. Lee (edt), Foam Extrusion Principles and Practice, CRC Press (2000).

65 Además, la presente memoria descriptiva también describe un proceso para la preparación de la espuma que se ha

definido anteriormente, en el que el homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) se someten a formación de espuma para conseguir una densidad de espuma de 40,0 a 600 kg/m³. En tal proceso, un fundido del homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o una composición de polipropileno ramificado de

- 5 cadena larga (b-PP-C) y un agente espumante químico o físico se mezclan en una extrusora. Los agentes espumantes gaseosos tales como butano, hidrocarburos parcialmente fluorados (HFC) o CO₂ se expanden generalmente a través de una caída de presión. Se pueden aplicar procesos de formación de espuma continuos así como procesos discontinuos.
- 10 En un proceso de formación de espuma continuo, el polímero se funde y se carga con gas en una extrusora a presiones por lo general superiores a 20,0 bar antes de extruirse a través de una boquilla donde la caída de presión sobre boquilla causa la formación de una espuma. El mecanismo de formación de espuma de polipropileno en extrusión de espuma se explica, por ejemplo, en H. E. Naguib, C. B. Park, N. Reichelt, "Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polipropilene foams, Journal of Applied Polymer Science",
- 15 91, 2661-2668 (2004).

En un proceso de formación de espuma discontinuo, los (micro)gránulos de polímero se cargan con agente espumante a presión y se calientan por debajo de la temperatura de fusión antes de que se relaje súbitamente la presión en una autoclave. El agente espumante disuelto forma burbujas y crea una estructura de espuma. Tal preparación discontinua de perlas espumadas se describe, por ejemplo, en el documento de Patente DE 3 539 352.

- 20 Finalmente, la presente memoria descriptiva también describe el uso del homopolímero y/o copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) y/o la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) para la producción de artículos, preferentemente una espuma o un artículo espumado.

25

Ejemplos

I. Métodos de medición

- 30 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general de la invención descrita anteriormente así como para los siguientes ejemplos, a menos que se definan de otro modo.

a) Tamaño de partícula/distribución del tamaño de partícula

- 35 Se llevó a cabo un análisis de tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 en muestras de polímero. El análisis de tamizado implicó una columna anidada de tamices con filtros de malla de alambre con los siguientes tamaños: > 20 µm, > 32 µm, > 63 µm, > 100 µm, > 125 µm, > 160 µm, > 200 µm, > 250 µm, > 315 µm, > 400 µm, > 500 µm, > 710 µm, > 1 mm, > 1,4 mm, > 2 mm, > 2,8 mm. Las muestras se vertieron en el tamiz superior que tiene las aberturas de filtro más grandes. Cada tamiz inferior en la columna tiene aberturas más pequeñas que el superior (véanse los tamaños indicados anteriormente). En la base se encuentra el receptor. La columna se situó en un agitador mecánico. El agitador sacudió la columna. Después de que se completara la agitación, se pesó el material en cada tamiz. El peso de la muestra de cada tamiz se dividió a continuación por el peso total para dar un porcentaje retenido en cada tamiz. La distribución del tamaño de partícula y el tamaño de partícula mediana característico d50 así como el tamaño de partícula de corte superior d95 se determinaron a partir de los resultados del análisis de
- 40
- 45 tamizado según la norma ISO 9276-2.

b) Contenido de comonomero

- 50 Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencias de comonomero de los polímeros. Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativos se registraron en estado disuelto usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 NMR que operó a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendido de 10 mm optimizado para ¹³C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los circuitos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo-(III) (Cr(acac)₃) para dar como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se escogió principalmente para alta resolución y fue cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación de pulso individual estándar sin efecto Overhauser nuclear (NOE), usando un ángulo de punta optimizado, un retraso de reciclado de 1 s y un esquema de desacoplamiento de doble nivel WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transiciones por espectro.
- 60
- 65 Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativos se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades

cuantitativas pertinentes a partir de las integrales usando programas de ordenador. Todos los desplazamientos químicos se refirieron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió una referencia comparable, incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Las señales características que corresponden a la incorporación de etileno se observaron como se describe en Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950). Con señales características que corresponden a defectos observados de la región 2,1 eritro (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, in Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33, 1157), se requirió la corrección de la influencia de los defectos regio en las propiedades determinadas. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de defectos regio.

La fracción de comonomero se cuantificó usando el método de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales a través de la región espectral completa en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y su capacidad para tener en cuenta la presencia de defectos regio cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a través del intervalo completo de los contenidos de monómero encontrados. Para sistemas en los que solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang *et al.* se modificó para reducir la influencia de las integrales no nulas de los sitios que se conoce que están presentes. Este enfoque redujo en la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se consiguió mediante la reducción del número de sitios usados para determinar el contenido absoluto de etileno en:

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

A través del uso de este conjunto de sitios, la correspondiente ecuación integral se convierte en:

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

usando la misma notación que se usa en el artículo de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Las ecuaciones usadas para el contenido de propileno absoluto no se modificaron. La incorporación de comonomero en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar:

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

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

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

La distribución de secuencia de comonomero a nivel de tríada se determinó usando el método de análisis de Kakugo *et al.* (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método se eligió por su naturaleza robusta y las regiones de integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

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

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

en la que

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

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

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

d) Caudal en estado fundido

El caudal en estado fundido (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y por lo tanto de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor es el caudal en estado

fundido, menor es la viscosidad del polímero. El MFR2 del polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y con una carga de 2,16 kg.

e) Resistencia en estado fundido F_{30} y extensibilidad en estado fundido v_{30}

El ensayo que se describe en el presente documento sigue la norma ISO 16790:2005. El comportamiento de endurecimiento de tensión se determina mediante el método que se describe en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, Vol. 36, páginas 925 a 935. El comportamiento de endurecimiento de tensión de los polímeros se analiza con un aparato Rheotens (producto de Gottfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemania) en el que se alarga una hebra fundida al bajar con una aceleración definida. El experimento de Rheotens simula procesos industriales de hilado y extrusión. En principio, una masa fundida se prensa o extruye a través de una boquilla redonda y se retira la hebra resultante. La tensión en el extrudato se registra como una función de las propiedades de fusión y los parámetros de medición (en especial la relación entre la salida y la velocidad de retirada, prácticamente una medida de la tasa de extensión).

Para los resultados que se presentan a continuación, los materiales se extruyeron con una extrusora de laboratorio HAAKE Polilab System y una bomba de engranajes con boquilla cilíndrica ($L/D = 6,0/2,0$ mm). La bomba de engranajes se ajustó previamente a una velocidad de extrusión de hebra de 5 mm/s, y la temperatura de fusión se ajustó a 200 °C. La longitud de la línea de hilatura entre la boquilla y las ruedas del Rheotens fue de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de recogida de las ruedas del Rheotens se ajustó a la velocidad de la hebra de polímero extruido (fuerza de tracción cero). Luego se inició el experimento aumentando lentamente la velocidad de recogida de las ruedas del Rheotens hasta que el filamento de polímero se rompe. La aceleración de las ruedas era lo suficientemente pequeña como para que la fuerza de tracción se midiera en condiciones casi estacionarias. La aceleración del estiramiento del hilo fundido es de 120 mm/s². El Rheotens fue operado en combinación con el programa de PC EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real, que muestra y almacena los datos medidos de la fuerza de tracción y la velocidad de estiramiento. Los puntos finales de la curva de Rheotens (fuerza frente a la velocidad de rotación de la polea) se toman como los valores de resistencia en estado fundido F_{30} y extensibilidad.

f) Fracción XHU. Contenido de gel

La fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) se determina de acuerdo con la norma EN 579. Se pesaron aproximadamente 2,0 g del polímero (m_p) y se ponen en una malla de metal que se pesa, estando representado el peso total por (m_{p+m}). El polímero en la malla se extrae en un aparato Soxhlet con xileno a ebullición durante 5 horas. A continuación se reemplaza el eluyente con xileno reciente y se continúa la ebullición durante otra hora. Posteriormente, la malla se seca y se pesa de nuevo ($m_{XHU} + m$). La masa de fracción insoluble en xileno en caliente (m_{XHU}) obtenida mediante la fórmula $m_{XHU} + m - m_m = m_{XHU}$ se pone en relación con el peso del polímero (m_p) para obtener la fracción de sustancias insolubles en xileno m_{XHU}/m_p .

g) Temperatura de fusión

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

h) Porosidad y volumen de poro específico

La porosidad y el volumen de poro específico del polímero se miden mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133 en combinación con medición de densidad de helio de acuerdo con la norma DIN 66137-2. Las muestras se secaron en primer lugar durante 3 horas a 70 °C en una cabina de calentamiento y a continuación se almacenaron en un desecador externo hasta la medición. La densidad pura de las muestras se determinó en polvo molido usando helio a 25 °C en un equipo Quantachrome Ultrapyknometer 1000-T (DIN 66137-2). La porosimetría de mercurio se llevó a cabo en polvo no molido en un equipo Quantachrome Poremaster 60-GT en línea con la norma DIN 66133.

La porosidad se calcula mediante la ecuación (II) como:

$$\text{Porosidad [\%]} = \left[\frac{\text{volumen de poro específico}}{\text{volumen de poro específico} + \frac{1}{\text{densidad}}} \right] * 100 \text{ (II)}$$

II. Ejemplos de la invención y comparativos

a) Preparación de catalizador

Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de propilenglicol butil monoéter (en una proporción molar 4/1) a un

reactor de 20,0 l. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20,0 % en tolueno de BEM (butil etil magnesio), proporcionado por Crompton GmbH, a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10,0 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60,0 °C y se continuó la mezcla a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un vaso de almacenamiento.

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

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

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

Lavado 2: el lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 1 ml de donador.

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

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

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

Después de eso la agitación se detuvo y la mezcla de reacción se dejó sedimentar durante 10 minutos mientras disminuía la temperatura a 70 °C con sifonado posterior, seguido de rociado con N_2 durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

b) Polimerización

Todos los ejemplos de la invención y comparativos se produjeron en una planta piloto con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y un reactor de fase gaseosa. El componente de catalizador sólido descrito anteriormente se usó para los ejemplos de la invención IE1 e IE2 junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) como donador externo.

Para el proceso de polimerización del ejemplo comparativo CE1 el componente de catalizador sólido que comprende ftalato de bis(2-etilhexilo) como donador interno se preparó de otro modo de acuerdo con el Ejemplo 8 del documento de Patente WO 2004/029112, excepto en que se usó cloruro de dietil-aluminio como compuesto de aluminio en lugar de trietil-aluminio. Se usó trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y se usó dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) como donador externo.

Para el proceso de polimerización del ejemplo comparativo CE2 se usó un componente de catalizador de polipropileno de Ziegler-Natta soportado sobre $MgCl_2$ de alto rendimiento transesterificado tradicional que comprende ftalato de dietilo como donador interno. Se usó trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y se usó dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) como donador externo. El componente de catalizador y el concepto de su preparación se describen en general, por ejemplo, en los documentos de Patente EP491566, EP591224 y EP586390.

Por lo tanto, el componente de catalizador se prepara como sigue a continuación: en primer lugar, se suspenden 0,1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a -15 °C y se añadieron los 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicha temperatura. A continuación, la temperatura de la suspensión se disminuyó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. A continuación, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó.

La proporción del cocatalizador con respecto al donador, la proporción del cocatalizador con respecto al titanio y las condiciones de polimerización se indican en la Tabla 1.

Tabla 1 - Polimerización y propiedades del polímero

		IE1	IE2	CE1	CE2
<i>Polimerización</i>					
Donador interno basado en ftalato		No	No	Sí	Sí
Proporción Co/ED	mol/mol	5,3	6,0	6,5	7,5
Proporción Co/Ti	mol/mol	124,7	135,5	110,0	120,3
<i>Bucle (Reactor 1)</i>					
Tiempo	h	0,42	0,45	0,35	0,30
Temperatura	°C	75	70	75	75
MFR ₂	g/10 min	0,62	0,85	0,45	0,48
XCS	% en peso	2,5	3,7	2,4	2,3
Contenido de C2	% en peso	0	2,0	0	0
Proporción H ₂ /C ₃	mol/kmol	0,19	0,22	0,25	0,31
Proporción C ₂ /C ₃	mol/kmol	0	4,4	0	0
cantidad	% en peso	43	43	47	45
<i>GPR (Reactor 2)</i>					
Tiempo	h	1,52	1,55	1,35	1,25
Temperatura	°C	80	80	80	85
Presión	kPa	2200	2300	2200	2300
MFR ₂	g/10 min	0,60	0,2	0,48	0,51
Contenido de C ₂	% en peso	0	4,7	0	0
Proporción H ₂ /C ₃	mol/kmol	0,65	0,30	0,35	0,42
Proporción C ₂ /C ₃	mol/kmol	0	30,7	0	0
cantidad	% en peso	57	57	53	55
<i>Propiedades del polvo</i>					
porosidad	%	11,5	11,5	7,5	15
volumen de poro específico	cm ³ /g	0,16	0,16	0,09	0,24
tamaño mediano de partícula d ₅₀	µm	950	620	650	1120
tamaño de partícula de corte superior d ₉₅	µm	1720	1530	1220	1730
<i>Propiedades del polímero</i>					
Contenido de etileno	% en peso	0	4,7	0	0
Contenido de I(E)	%	n.d.	59,6	n.d.	n.d.
XCS	% en peso	2,6	7,9	2,8	2,4
MFR ₂	g/10 min	0,6	0,35	0,5	0,3
T _m (DSC)	°C	165	151	165	165

La modificación reactiva de los polvos de polímero que se describen en la Tabla 1 se llevó a cabo en línea con la descripción de proceso del documento de Patente EP 2520425 A1, como ya se ha mencionado anteriormente. Tanto el butadieno (BD) como el peróxido (POX) se premezclaron con el polvo de polímero antes de la etapa de mezcla en estado fundido en una mezcladora horizontal con un agitador de palas a una temperatura de 65 °C, manteniendo un tiempo de residencia medio de 15 minutos. La cantidad de BD y POX se basa en la cantidad total de homopolímero y/o copolímero de propileno. La premezcla se transfirió en atmósfera inerte a una extrusora de doble husillo

corrotatoria de tipo Theyson TSK60 que tiene un diámetro de barril de 60 mm y una proporción L/D de 48 equipada con un husillo de mezcla de alta intensidad que tiene tres zonas de amasado y un montaje de desgasificación en dos etapas. Se seleccionó un perfil de temperatura de fusión con una temperatura inicial T1 = 240 °C en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 = 280 °C en la zona de amasado y una temperatura final T3 = 230 °C en la zona de la boquilla, definiéndose todas las temperaturas como temperatura de barril. La velocidad del husillo se ajustó a 350 rpm.

Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante se convirtió en microgránulos después de la solidificación de las hebras en un baño de agua en un granulador de cordones a una temperatura de 40 °C. Las condiciones de reacción y las propiedades del homopolímero o copolímero de propileno ramificado de cadena larga se resumen en la Tabla 2 para los ejemplos de la invención y la Tabla 3 para los ejemplos comparativos.

A partir de la Tabla 2 y la Tabla 3 se puede observar que los homopolímeros o copolímeros de propileno ramificados de cadena larga de acuerdo con la invención presentan valores de XHU mucho menores que los ejemplos comparativos.

Tabla 2 - Modificación reactiva y propiedades de la composición (ejemplos de la invención)

		IE3	IE4	IE5	IE6
Polvo de polímero base		IE1	IE1	IE2	IE2
<i>Datos del proceso</i>					
Velocidad del husillo	rpm	200	200	200	200
Producción	kg/h	150	150	150	150
Nivel de POX	% en peso	0,625	0,675	0,450	0,500
Nivel de BD	% en peso	1,4	1,4	1,4	1,4
<i>Propiedades de la composición</i>					
MFR ₂	g/10 min	5,0	3,5	2,2	2,6
F30	cN	22,1	28,1	23,1	23,4
v30	mm/s	245	242	240	243
XHU	% en peso	0,89	1,22	0,23	0,24

Tabla 3 - Modificación reactiva y propiedades de la composición (ejemplos comparativos)

		CE3	CE4
Polvo de polímero base		CE1	CE2
<i>Datos del proceso</i>			
Velocidad del husillo	rpm	450	450
Producción	kg/h	200	175
Nivel de POX	% en peso	0,675	0,675
Nivel de BD	% en peso	1,4	1,4
<i>Propiedades de la composición</i>			
MFR ₂	g/10 min	2,7	2,3
F30	cN	37,6	32,5
v30	mm/s	242	253
XHU	% en peso	1,87	4,67

REIVINDICACIONES

1. Polvo de homopolímero o copolímero de propileno, en el que el homopolímero o el copolímero de propileno tienen un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfa olefina C₄-C₂₀ y cualquier combinación de los mismos, con un contenido de comonomero en el copolímero en el intervalo de un 0,1 a un 7,0 % en peso, una fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo de un 0,8 a un 15,0 % en peso, un MFR₂ en el intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 min donde MFR₂ es el caudal en estado fundido medido acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y una carga de 2,16 kg, caracterizándose dichos homopolímero o copolímero de propileno por que
- 5
- 10 a) la porosidad es mayor de un 8,0 %,
 b) la mediana de tamaño de partícula d₅₀ medido mediante análisis de tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y evaluado de acuerdo con la norma ISO 9276-6 está en el intervalo de 150 a 1500 µm,
 c) el tamaño de partícula de corte superior d₉₅ medido mediante análisis de tamizado de acuerdo con la norma ISO 3310 y evaluado de acuerdo con la norma ISO 9276-6 está en el intervalo de 500 a 4000 µm y
 15 d) dichos homopolímero o copolímero de propileno están exentos de compuesto ftálico.
2. Composición de polipropileno que comprende el polvo de homopolímero y/o de copolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 y al menos uno o más aditivos, caracterizada por que la composición de polipropileno está exenta de compuesto ftálico.
- 20
3. Un proceso para producir un homopolímero o un copolímero de propileno ramificados de cadena larga (b-PP), en el que el homopolímero o el copolímero de propileno ramificados de cadena larga (b-PP) tienen
- 25 a) un comonomero en el copolímero seleccionado entre etileno, alfaolefina C₄-C₂₀ y cualquier combinación de los mismos y un contenido de comonomero en el intervalo de un 0,1 a un 7,0 % en peso,
 b) un caudal en estado fundido MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 1,5 a 6,0 g/10 min según se mide de acuerdo con la norma ISO 1133,
 c) una resistencia en estado fundido F30 en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN, en donde la resistencia en estado fundido F30 del b-PP se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005,
 30 d) una fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) de menos de un 2,5 % en peso según se mide de acuerdo con la norma EN 579, y
 e) en donde el homopolímero o el copolímero de propileno ramificados de cadena larga (b-PP) están exentos de compuesto ftálico,
- 35 **caracterizándose** el proceso por las siguientes etapas:
- producir un polvo de homopolímero o de copolímero de propileno como se define en la reivindicación 1 en un proceso de polimerización en presencia de un sistema de catalizador que comprende: a) un catalizador basado en Ziegler-Natta con un metal de transición del Grupo 4 a 6 (TM), conteniendo el catalizador un donador interno, en donde el donador interno es un compuesto no ftálico, b) opcionalmente un cocatalizador (Co), c) opcionalmente un donador externo (ED) y en donde la proporción molar [Co/ED] del cocatalizador (Co), si estuviera presente, con respecto al donador externo (ED) está en el intervalo de 3,0 a 45,0 mol/mol y en donde la proporción molar [Co/TM] del cocatalizador (Co) con respecto al metal de transición del Grupo 4 a 6 (TM) está en el intervalo de 40,0 a 500 mol/mol; y
- 40 someter dichos homopolímero o copolímero de propileno a una modificación reactiva para obtener dichos homopolímero o copolímero de propileno ramificados de cadena larga (b-PP).
- 45
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el homopolímero o el copolímero de propileno ramificados de cadena larga (b-PP) obtenidos tienen una extensibilidad en estado fundido v₃₀ mayor o igual a 200 mm/s en donde la extensibilidad en estado fundido v₃₀ se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005.
- 50
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto no ftálico se selecciona entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos en donde el (di)éster pertenece al grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos y derivados de cualquiera de ellos y/o mezclas de cualquiera de ellos.
- 55
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la modificación para producir el homopolímero o el copolímero de propileno ramificados de cadena larga (b-PP) comprende las etapas: mezclar el homopolímero o el copolímero de propileno con un agente formador de radicales libres de descomposición térmica y opcionalmente con al menos un compuesto funcionalmente insaturado a una temperatura de 20 a 100 °C durante al menos 2 minutos para formar un material premezclado y mezclar en estado fundido el material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido con una temperatura de barril en el intervalo de 180 a 300 °C.
- 60
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3 que comprende además la etapa:
- 65 mezclar el homopolímero o el copolímero de propileno ramificado de cadena larga (b-PP) con al menos uno o

más compuestos elegidos entre

- a) aditivos,
- b) polímeros,
- c) cargas,
- d) agentes de refuerzo, y

5

cualquier combinación de a), b), c) y d)
para producir una composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C).

10

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) tiene:

- a) un caudal en estado fundido MFR_2 (230 °C) en el intervalo de 1,6 a 6,0 g/10 min según se mide de acuerdo con la norma ISO 1133,
- b) una resistencia en estado fundido F30 en el intervalo de 18,0 a 50,0 cN, en donde la resistencia en estado fundido F30 se mide de acuerdo con la norma ISO 16790:2005,
- c) una fracción insoluble en xileno en caliente (XHU) de menos de un 2,5 % en peso según se mide de acuerdo con la norma EN 579, y

15

20

d) en donde la composición de polipropileno ramificado de cadena larga (b-PP-C) está exenta de compuesto ftálico.

9. Un proceso para producir una composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el polvo de homopolímero o de copolímero de propileno se mezcla con al menos uno o más aditivos.