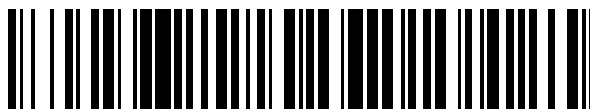


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 429**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

D01F 6/06 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

D04H 1/42 (2012.01)

D04H 1/4291 (2012.01)

D04H 1/54 (2012.01)

D04H 1/56 (2006.01)

D01D 5/098 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2015 PCT/EP2015/065321**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2015 E 15732751 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3169729**

54 Título: **Homopolímeros de PP nucleados exentos de ftalato para fibras extruidas por soplado de masa fundida**

30 Prioridad:
15.07.2014 EP 14177132

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2020

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
**WANG, JINGBO;
SARS, WILHELMUS HENRICUS ADOLF;
FIEBIG, JOACHIM;
VAN PARIDON, HENK y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 749 429 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

Homopolímeros de PP nucleados exentos de ftalato para fibras extruidas por soplado de masa fundida

La presente invención se refiere a una nueva composición de polipropileno que comprende un homopolímero de propileno y un agente de nucleación polimérico, a fibras extruidas por soplado de masa fundida que comprenden la composición de polipropileno, a una red extruida por soplado de masa fundida que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o la composición de polipropileno, a un artículo que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o la red extruida por soplado de masa fundida, así como al uso de la composición de polipropileno para mejorar la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal, así como las propiedades termomecánicas de una red extruida por soplado de masa fundida.

Una red extruida por soplado de masa fundida, que es una estructura no tejida que consiste en fibras extruidas por soplado de masa fundida, se fabrica normalmente en un proceso en una etapa en el que se sopla aire a elevada velocidad en una resina termoplástica fundida desde la punta de un troquel extrusor sobre una cinta transportadora o una pantalla de captación para formar una fina red de fibras autoadherentes. Aunque pueden emplearse muchos tipos de polímeros para las fibras y los tejidos extruidos fundidos sopladados, el polipropileno es uno de los polímeros usados más habitualmente. Habitualmente, para la fabricación de las fibras y las redes extruidas por soplado de masa fundida, se usan homopolímeros de propileno que han sido preparados mediante el uso de catalizadores de Ziegler-Natta (ZN); especialmente de catalizadores de Ziegler-Natta (ZN) que comprenden una clase específica de donantes internos, a saber, compuestos de ftalato. Sin embargo, algunos de estos compuestos están bajo la sospecha de generar unos efectos negativos para la salud y el medio ambiente, y probablemente sean prohibidos en el futuro en la Unión Europea. Adicionalmente, hay una creciente demanda en el mercado por "polipropileno exento de ftalato" adecuado para aplicaciones en fibras en el mercado de la higiene/cuidado personal y en el campo de la filtración.

Por otro lado, todavía es necesario mejorar el comportamiento de las redes no tejidas de polipropileno basadas en fibras extruidas por soplado de masa fundida (MB) o en tejidos SMS (no tejidos hilados fundidos/extruidos fundidos sopladados/no tejidos hilados fundidos). Por ejemplo, se desea un buen equilibrio entre la caída en la presión y el hidrocabezal (la barrera acuosa) de estos sistemas. Adicionalmente, se desean mejorar las propiedades termomecánicas de estas redes en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD), especialmente a unas temperaturas de aplicación más elevadas.

Por ejemplo, en el campo de las filtraciones se requiere una mayor resistencia a la temperatura. Como se sabe en el estado de la técnica, la nucleación es una forma de mejorar la resistencia a la temperatura. Sin embargo, un problema de la nucleación de fibras es la naturaleza del agente de nucleación. El tamaño típico de los agentes de nucleación, como el 2,2'-metilen bis-(4,6-di-tercbutilfenil) fosfato de sodio (por ejemplo, NA-11; proveedor Adeka Corporation), que se divulga, entre otros, en el documento WO 2012055797 como un agente de nucleación alfa adecuado para la producción de fibras de PP extruidas por soplado de masa fundida, es de entre aproximadamente 3 y 5 μm , que es mayor que el diámetro habitual de la fibra de 1-2 μm para las fibras extruidas por soplado de masa fundida adecuadas en el campo de la filtración y la higiene, limitando el uso en estas aplicaciones y reduciendo también la posibilidad de producir unas fibras más delgadas. Además, la dispersión de dichos agentes de nucleación en un fundido con una viscosidad muy baja también supone un reto. En el caso de que los agentes de nucleación beta, como también se describe en el documento WO 2012055797, se usen para la producción de fibras de PP extruidas por soplado de masa fundida, su respectiva estabilidad termomecánica se verá reducida por el inherentemente menor punto de fusión de la modificación beta del PP, además de los problemas mencionados anteriormente.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polímero basada en catalizadores de ZN exentos de ftalato, que es adecuada para la preparación de fibras y de redes extruidas por soplado de masa fundida con una relación mejorada u optimizada entre la caída en la presión y el hidrocabezal y unas propiedades termomecánicas mejoradas.

El hallazgo de la presente invención es que, con un homopolímero de propileno, que es producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un donante interno (ID) que no pertenece a la clase de los compuestos de ftalato y que comprende un agente de nucleación polimérico, se consigue una relación mejorada u optimizada entre la caída en la presión y el hidrocabezal y unas propiedades termomecánicas mejoradas cuando se procesan en fibras y en redes extruidas por soplado de masa fundida.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno adecuada para la producción de fibras de PP extruidas por soplado de masa fundida que comprende

- (A) un homopolímero de propileno, producido con un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), y
- (B) un agente de nucleación polimérico,

en la que la composición de polipropileno tiene

- i) un caudal fundido MFR_2 (230 °C/2,16 kg) medido según la ISO 1133 de entre 90 y 5.000 g/10 min, y

ii) una diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c), ($T_m - T_c$), de $< 45^\circ\text{C}$,

en la que el homopolímero de propileno ha sido viscorreducido y tiene un MFR_2 ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$) de entre 400 y 3.000 g/10 min.

En una realización preferida, la composición de polipropileno está exenta de compuestos ftálicos, así como de sus respectivos productos de descomposición.

En una realización adicional de la presente invención, la composición de polipropileno ha sido viscorreducida.

Según esta realización de la presente invención, la composición de polipropileno y/o de homopolímero de propileno ha sido viscorreducida con una proporción de viscorreducción [MFR_2 final ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$) / MFR_2 inicial ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$)] de entre 5 y 50, en la que el " MFR_2 final ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$)" es el MFR_2 ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$) de la composición de polipropileno y/o de homopolímero de propileno después de la viscorreducción, y el " MFR_2 inicial ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$)" es el MFR_2 ($230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$) de la composición de polipropileno y/o de homopolímero de propileno antes de la viscorreducción.

En otra realización de la presente invención, el homopolímero de propileno ha sido polimerizado en presencia de a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos de un metal de transición (TC) del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es preferentemente un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de un ácido no ftálico; b) opcionalmente un cocatalizador (Co) y c) opcionalmente un donante externo (ED). Lo más preferido es que a) el donante interno (ID) se seleccione entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos, y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es un citraconato; b) la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] es de entre 5 y 45.

En otra realización más de la presente invención, el homopolímero de propileno es producido en al menos un reactor (R1) o en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores (R1) y (R2), mediante lo cual, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), que posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), y en el que en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1).

La presente invención también se refiere a fibras extruidas por soplado de masa fundida que tienen un diámetro promedio de no más de $5,0\text{ }\mu\text{m}$, comprendiendo dichas fibras un, comprendiendo preferentemente al menos un, 95,0 % en peso de una composición de polipropileno, según se define en el presente documento.

La presente invención está dirigida adicionalmente a una red extruida por soplado de masa fundida que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o a la composición de polipropileno según se define en el presente documento.

La presente invención también se refiere a un artículo que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o a una red extruida por soplado de masa fundida, en el que dicho artículo se selecciona entre el grupo que consiste en un medio de filtración, pañales, compresas higiénicas, salvaslips, productos para la incontinencia en adultos, ropa protectora, máscaras respiradoras protectoras, paños quirúrgicos, batas quirúrgicas y ropa quirúrgica en general.

La presente invención está dirigida adicionalmente al uso de una composición de polipropileno según se define en el presente documento para mejorar la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal de una red extruida por soplado de masa fundida a una permeabilidad al aire en el intervalo de entre 500 y 2.000 mm/s, en el que la mejora está definida por la inecuación (I)

$$(\text{PD-red}) / (\text{HH-red}) < 0,88 \quad (\text{I})$$

en la que

(PD-red) es la caída en la presión (Pa), medida según la norma DIN ISO 9237, de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0\text{ g/m}^2$,

(HH-red) es el hidrocabezal (3^a caída, cm de H_2O resp. mbar), medido según el estándar de prueba WSP 80.6 (09), de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0\text{ g/m}^2$ y para mejorar las propiedades termomecánicas de una red extruida por soplado de masa fundida en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD).

A continuación, se describe con más detalle la invención.

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

Componente (A): homopolímero de propileno

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

Un requisito del homopolímero de propileno es un caudal fundido MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido según la ISO 1133 en el intervalo de entre 90 y 5.000 g/10 min, preferentemente en el intervalo de entre 100 y 4.500 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 120 y 4.000 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 140 y 3.500 g/10 min.

El homopolímero de propileno ha sido viscorreducido. En este caso, el homopolímero de propileno tiene un caudal fundido más bien alto, que difiere de los otros polímeros usados, por ejemplo, en la técnica de extrusión por soplado en fundido para producir las fibras. Consecuentemente, en la presente invención el homopolímero de propileno tiene un caudal fundido MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido según la ISO 1133 de entre 400 g/10 min y 3.000 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de entre 450 y 2.500 g/10 min y lo más preferentemente en el intervalo de entre 500 y 2.000 g/10 min.

Consecuentemente, el caudal fundido (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno en la composición de polipropileno antes de la viscorreducción es mucho menor, como de entre 5 y 400 g/10 min. Por ejemplo, el caudal fundido (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno antes de la viscorreducción es de entre 10 y 200 g/10 min, como de entre 40 y 150 g/10 min.

En esta realización de la presente invención, el homopolímero de propileno ha sido viscorreducido con una proporción de viscorreducción [MFR₂ final (230 °C/2,16 kg) / MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)] de entre 5 y 50, en la que el "MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno después de la viscorreducción, y el "MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno antes de la viscorreducción. Preferiblemente, el homopolímero de propileno ha sido viscorreducido con una proporción de viscorreducción [MFR₂ final (230 °C/2,16 kg) / MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)] de entre 5 y 25, en la que el "MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno después de la viscorreducción, y el "MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno antes de la viscorreducción. Más preferentemente, el homopolímero de propileno ha sido viscorreducido con una proporción de viscorreducción [MFR₂ final (230 °C/2,16 kg) / MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)] de entre 5 y 15, en la que el "MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno después de la viscorreducción, y el "MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del homopolímero de propileno antes de la viscorreducción.

Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que el homopolímero de propileno haya sido viscorreducido. Los dispositivos de mezcla preferidos adecuados para la viscorreducción son amasadores discontinuos y continuos, extrusoras de tornillo doble y extrusoras de tornillo único con secciones de mezcla especiales y co-amasadores.

Mediante la viscorreducción del homopolímero de propileno con calor o en unas condiciones más controladas con peróxidos, la distribución de la masa molar (MWD) se hace más estrecha debido a que las cadenas moleculares largas se rompen o se cortan con más facilidad, y la masa molar M se reducirá, lo que se corresponde con un aumento en el MFR₂. El MFR₂ aumenta al aumentar la cantidad de peróxido que se usa.

Dicha viscorreducción puede llevarse a cabo de cualquier forma conocida, como mediante el uso de un agente de viscorreducción de peróxido. Algunos agentes de viscorreducción típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(tercbutilperoxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(tercbutilperoxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-tercbutilo (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de tercbutil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (tercbutilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas del peróxido que se van a emplear según la presente invención son en principio conocidas por la persona experta, y pueden ser calculadas con facilidad sobre la base de la cantidad de composición de polipropileno y/o de homopolímero de propileno que va a ser sometida a la viscorreducción, el valor del MFR₂ (230 °C/2,16 kg) de la composición de polipropileno y/o de homopolímero de propileno que va a ser sometida a la viscorreducción y el MFR₂ objetivo deseado (230 °C/2,16 kg) del producto que se va a obtener. Consecuentemente, unas cantidades normales del agente de viscorreducción de peróxido son de entre el 0,005 y el 0,7 % en peso, más preferentemente de entre el 0,01 y el 0,4 % en peso, basado en la cantidad total de polímeros en la composición de polipropileno, más preferentemente basado en la cantidad total empleada de homopolímero de propileno.

Normalmente, la viscorreducción según la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, por lo que en las

condiciones adecuadas se obtiene un aumento del caudal fundido. Durante la viscorreducción, las cadenas con una masa molar más alta del producto de partida se rompen estadísticamente más frecuentemente que las moléculas con una masa molar más baja, dando como resultado, como se ha indicado más arriba, una disminución global del peso molecular promedio y un aumento en el caudal fundido.

El componente (A) de la composición de polipropileno inventiva se obtiene preferentemente mediante la viscorreducción del homopolímero de propileno, preferentemente una viscorreducción mediante el uso de un peróxido.

De forma más precisa, la composición de polipropileno inventiva puede obtenerse mediante la viscorreducción del homopolímero de propileno, preferentemente mediante el uso de un peróxido como se ha mencionado más arriba, en una extrusora.

Después de la viscorreducción, el homopolímero de polipropileno según esta invención está preferentemente en forma de pellas o de gránulos.

El homopolímero de propileno está definido adicionalmente por su microestructura.

Salvo que se indique de otro modo, a lo largo de la actual invención, el comportamiento de fusión/cristalización, el contenido soluble en frío en xileno (XCS), la isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> según se definen a continuación para la composición de polipropileno y el homopolímero de propileno, respectivamente, es preferentemente el comportamiento de fusión/cristalización, el contenido soluble en frío en xileno (XCS), la isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> de la composición de polipropileno y del homopolímero de propileno, respectivamente, después de la viscorreducción.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno es isotáctico. Consecuentemente, se prefiere que el homopolímero de polipropileno tenga una concentración más bien alta de pentad (mmmm %) es decir, más del 90,0 %, más preferentemente más del 93,0 %, como más de entre el 93,0 y el 98,5 %, aún más preferentemente al menos el 93,5 %, como en el intervalo de entre el 93,5 y el 98,0 %.

Una característica adicional del homopolímero de propileno es la baja cantidad de malas inserciones de propileno en la cadena polimérica, lo que indica que el homopolímero de propileno es producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, preferentemente en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) según se define con más detalle a continuación. Consecuentemente, el homopolímero de propileno se caracteriza preferentemente por una baja cantidad de eritro regiodefectos 2,1, es decir, igual o menor de 0,4 moles %, más preferentemente igual o menor de 0,2 moles %, como de no más de 0,1 moles %, determinada mediante una espectroscopía de RMN ¹³C. En una realización especialmente preferida, no hay ningún eritro regiodefecto 2,1 detectable.

Se prefiere que el homopolímero de propileno se caracterice por un contenido soluble en frío en xileno (XCS) más bien alto, es decir, por un soluble en frío en xileno (XCS) de al menos el 1,8 % en peso, como de al menos el 2,0 % en peso. Consecuentemente, el homopolímero de propileno tiene preferentemente un contenido soluble en frío en xileno (XCS) en el intervalo de entre el 1,8 y el 5,5 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 5,0 % en peso.

La cantidad de solubles en frío en xileno (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de propileno está preferentemente exento de cualquier componente polimérico elastomérico, como un caucho de etileno y propileno. En otras palabras, el homopolímero de propileno no debe ser un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que está dispersada una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido soluble en frío en xileno más bien alto.

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

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

Además, el homopolímero de propileno es preferentemente un homopolímero de propileno cristalino. El término "cristalino" indica que el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión más bien alta. Consecuentemente, a lo largo de la invención, el homopolímero de propileno se considera cristalino salvo que se indique de otro modo. Por lo tanto, el homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_m medida mediante una calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o mayor de 150 °C, es decir, igual o mayor de entre 150 °C y 168 °C, más preferentemente de al menos 155 °C, es decir, en el intervalo de entre 155 °C y 166 °C.

Además, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización T_c medida mediante una calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o mayor de 110 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 110 °C y 135 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 114 °C y 130 °C.

El homopolímero de propileno se obtiene mediante la polimerización de propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta según se define a continuación. Preferiblemente, el homopolímero de propileno según esta invención se obtiene mediante un proceso según se define con detalle a continuación mediante el uso del catalizador de Ziegler-Natta.

El homopolímero de propileno puede comprender al menos una fracción del homopolímero de propileno o dos fracciones del homopolímero de propileno, a saber, una primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) y una segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2). Preferiblemente, la proporción ponderal entre la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) [(H-PP1):(H-PP2)] es de entre 70:30 y 40:60, más preferentemente de entre 65:35 y 45:55.

La primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) y la segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) pueden diferir en el caudal fundido. Sin embargo, se prefiere que el caudal fundido MFR₂ (230 °C) de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) y de la segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) sean prácticamente idénticos, es decir, que no difieran en más del 15 % según se calcula a partir del menor de los dos valores, preferentemente que no difieran en más del 10 %, como que no difieran en más del 7 %.

El homopolímero de propileno según esta invención es producido en presencia de

- (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos de un metal de transición (TC) del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un donante interno (ID), en el que dicho donante interno (ID) es preferentemente un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de un ácido no ftálico y aún más preferentemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;
- (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
- (c) opcionalmente un donante externo (ED).

Se prefiere que el donante interno (ID) se seleccione entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno (ID) es un citraconato. Adicionalmente o como alternativa, la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] es de entre 5 y 45.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno es preparado mediante un proceso de polimerización según se describe adicionalmente a continuación que comprende al menos un reactor (R1) y opcionalmente un segundo reactor (R2), en el que en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) que opcionalmente es posteriormente transferida al segundo reactor (R2), mediante lo cual en el segundo reactor (R2) se produce la segunda fracción opcional del homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1).

El proceso para la preparación del homopolímero de propileno, así como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) usado en dicho proceso, se describen adicionalmente con detalle a continuación.

En vista de lo anterior, se aprecia que el homopolímero de propileno está exento de compuestos ftálicos así como de sus respectivos productos de descomposición, es decir, ésteres del ácido ftálico, normalmente usado como donante interno de los catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). Preferiblemente, el homopolímero de propileno está exento de compuestos ftálicos, así como sus respectivos productos de descomposición, es decir, compuestos ftálicos normalmente usados como donante interno de los catalizadores de Ziegler-Natta (ZN).

El término compuestos ftálicos "exentos de" en el significado de la presente invención se refiere a un homopolímero de propileno en el que no hay detectable ningún compuesto ftálico, como ésteres del ácido ftálico, así como ninguno de los respectivos productos de descomposición, preferentemente ningún compuesto ftálico, así como ninguno de los respectivos productos de descomposición en absoluto.

Dado que la composición de polipropileno está dominada por el homopolímero de propileno, la composición de polipropileno está preferentemente también exenta de compuestos ftálicos, así como de sus respectivos productos de descomposición, más preferentemente de ésteres del ácido ftálico, así como de sus respectivos productos de descomposición.

Por las mismas razones, los valores correspondientes al caudal fundido (MFR₂), al contenido soluble en frío en xileno (XCS), a la isotacticidad y a la cantidad de regiodefectos <2,1> como se han definido anteriormente para el homopolímero de propileno, son igualmente aplicables para la composición de polipropileno.

Como ya se ha indicado más arriba, el homopolímero de propileno es producido opcionalmente en un proceso de polimerización secuencial.

El término "sistema de polimerización secuencial" indica que el homopolímero de propileno es producido en al menos

dos reactores conectados en serie.

Consecuentemente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y opcionalmente un segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es únicamente una fórmula cerrada en vista de los reactores de polimerización principales.

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor en fase gaseosa (GPR). Aún más preferentemente, el segundo reactor de polimerización opcional (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores en fase gaseosa (GPR), es decir, un primer reactor en fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor en fase gaseosa (GPR2). Un reactor en fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho sedimentado, o cualquier combinación de los mismos.

Consecuentemente, el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente un reactor de emulsión (SR) y puede ser cualquier reactor con un tanque por lotes agitado continuo o simple, o un reactor de bucle que opera en masa o en emulsión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de emulsión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (masa) (LR). Consecuentemente, la concentración promedio de la primera fracción (1ª F) del homopolímero de propileno (es decir, la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1)), en la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR) es normalmente de entre el 15 % en peso y el 55 % en peso, basado en el peso total de la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR). En una realización preferida de la presente invención, la concentración promedio de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) en la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR) es de entre el 20 % en peso y el 55 % en peso, y más preferentemente de entre el 25 % en peso y el 52 % en peso, basado en el peso total de la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR).

Preferiblemente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), más preferentemente la emulsión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), es suministrada directamente en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor en fase gaseosa (GPR1), sin una etapa ultrarrápida entre las fases. Este tipo de suministro directo se describe en el documento EP 887379 A, en el documento EP 887380 A, en el documento EP 887381 A y en el documento EP 991684 A. Por "suministro directo" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la emulsión de polímero que comprende la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), es conducido directamente al reactor en fase gaseosa de la siguiente fase.

Alternativamente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), más preferentemente la emulsión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), también puede ser dirigida en una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de ser suministrada al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor en fase gaseosa (GPR). Consecuentemente, este "suministro indirecto" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la emulsión de polímero, es suministrado al segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor en fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción en forma de un gas de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferentemente reactores en fase gaseosa (GPR). Dichos reactores en fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquiera mezclado mecánicamente, o reactores de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores en fase gaseosa (GPRs) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con unas velocidades del gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor en fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluido preferentemente con un agitador mecánico.

Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de emulsión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización opcional (R2) y cualquier reactor posterior opcional, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores en fase gaseosa (GPR). Consecuentemente, para el actual proceso, se usa al menos uno, preferentemente uno o dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), a saber, un reactor de emulsión (SR), como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor en fase gaseosa opcional (GPR1), y opcionalmente un segundo reactor en fase gaseosa (GPR2), conectados en serie. Si fuera necesario, antes del reactor de emulsión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) es suministrado al primer reactor de polimerización (R1) y es transferido con el polímero (emulsión) obtenido en el primer reactor de polimerización (R1) a las posteriores reacciones opcionales.

Si el proceso cubre también una etapa de prepolimerización, se prefiere que todo el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) sea suministrado en el reactor de prepolimerización. Posteriormente, el producto de la prepolimerización, que contiene el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), es transferido al primer reactor de polimerización (R1).

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

Un proceso de emulsión-fase gaseosa adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Se consiguen unos resultados especialmente buenos en el caso de que la temperatura de los reactores se elija cuidadosamente.

Consecuentemente, se prefiere que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de entre 62 °C y 85 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 65 °C y 82 °C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 67 °C y 80 °C.

Alternativamente o adicionalmente al párrafo anterior, se prefiere que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) y en el tercer reactor opcional (R3) esté en el intervalo de entre 75 °C y 95 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 78 °C y 92 °C.

Preferiblemente, la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) es igual o mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1). Consecuentemente se prefiere que la temperatura de funcionamiento

(a) en el primer reactor de polimerización (R1) esté en el intervalo de entre 62 °C y 85 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 65 °C y 82 °C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 67 °C y 80 °C, como de entre 70 °C y 80 °C;

y

(b) en el segundo reactor de polimerización (R2) esté en el intervalo de entre 75 °C y 95 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 78 °C y 92 °C, aún más preferentemente en el intervalo de entre 78 °C y 88 °C, con la condición de que la temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de polimerización (R2) sea igual o mayor que la temperatura de funcionamiento en el primer reactor de polimerización (R1).

Normalmente la presión en el primer reactor de polimerización (R1), preferentemente en el reactor de bucle (LR), está en el intervalo de entre 20 y 80 bar, preferentemente de entre 30 y 70 bar, como de entre 35 y 65 bar, mientras que la presión en el segundo reactor de polimerización (R2), es decir, en el (primer) reactor en fase gaseosa (GPR1) y opcionalmente en cualquier reactor posterior, como en el tercer reactor de polimerización (R3), por ejemplo, en el segundo reactor en fase gaseosa (GPR2), esté en el intervalo de entre 5 y 50 bar, preferentemente de entre 15 y 40 bar.

Preferiblemente, se añade hidrógeno en cada reactor de polimerización con objetivo de controlar el peso molecular, es decir, el caudal fundido MFR₂.

Preferiblemente, el tiempo de permanencia promedio es más bien largo en los reactores de polimerización (R1) y (R2). En general, el tiempo de permanencia promedio (t) se define como la proporción entre el volumen de la reacción (V_R) y el caudal de salida volumétrico del reactor (Q₀) (es decir, V_R/Q₀), es decir, $\tau = V_R/Q_0$ [tau = V_R/Q₀]. En el caso de un reactor de bucle, el volumen de la reacción (V_R) es igual al volumen del reactor.

Consecuentemente, el tiempo de permanencia promedio (t) en el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente de al menos 15 min, más preferentemente está en el intervalo de entre 15 y 80 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 20 y 60 min, como en el intervalo de entre 24 y 50 min, y/o el tiempo de permanencia promedio (t) en el segundo reactor de polimerización (R2) es preferentemente de al menos 70 min, más preferentemente está en el intervalo de entre 70 y 220 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 80 y 210 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 90 y 200 min, como en el intervalo de entre 90 y 190 min. Preferiblemente, el tiempo de permanencia promedio (t) en el tercer reactor de polimerización (R3) - si estuviera presente - es preferentemente de al menos 30 min, más preferentemente está en el intervalo de entre 30 y 120 min, aún más preferentemente en el intervalo de entre 40 y 100 min, como en el intervalo de entre 50 y 90 min.

Como se ha mencionado más arriba, la preparación del homopolímero de propileno puede comprender, además de la polimerización (principal) del homopolímero de propileno en el al menos un reactor de polimerización (R1, y R2 y R3 opcionales), antes del mismo, una prepolimerización en un reactor de prepolimerización (PR) retrógrado al primer reactor de polimerización (R1).

En el reactor de prepolimerización (PR) se produce un polipropileno (Pre-PP). La prepolimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Según esta realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) se introducen, todos, en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, esto no debe excluir la opción de que, en una fase posterior, por ejemplo, se añada un cocatalizador (Co) y/o un donante externo (ED) adicional en el proceso de polimerización, por ejemplo, en el primer reactor (R1). En una realización, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) se añaden únicamente en el reactor de prepolimerización (PR), si se aplica una prepolimerización.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de entre 0 °C y 60 °C, preferentemente de entre 15 °C y 50 °C y más preferentemente de entre 20 °C y 45 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de entre 20 y 100 bar, por ejemplo, de entre 30 y 70 bar.

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo en forma de una polimerización de una emulsión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende fundamentalmente propileno, opcionalmente con componentes inertes disueltos en el mismo. Adicionalmente, según la presente invención, se emplea un suministro de etileno durante la prepolimerización, como se ha mencionado más arriba.

También es posible añadir otros componentes a la fase de prepolimerización. Por lo tanto, puede añadirse hidrógeno en la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del polipropileno (Pre-PP), como es conocido en la materia. Además, puede usarse cualquier aditivo antiestático para prevenir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de la prepolimerización y de los parámetros de la reacción está en la pericia de la técnica.

Debido a las condiciones del proceso definidas más arriba, en la prepolimerización se obtiene preferentemente una mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producido en el reactor de prepolimerización (PR). Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) está (finamente) dispersado en el polipropileno (Pre-PP). En otras palabras, las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducidas en el reactor de prepolimerización (PR) se dividen en fragmentos más pequeños, que son distribuidos uniformemente en el polipropileno en crecimiento (Pre-PP). El tamaño de las partículas del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) introducido, así como de los fragmentos obtenidos, no tienen una relevancia esencial para la actual invención y están en el conocimiento experto.

Como se ha mencionado más arriba, si se usa una prepolimerización, posterior a dicha prepolimerización, la mezcla (MI) del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el polipropileno (Pre-PP) producida en el reactor de prepolimerización (PR) es transferida al primer reactor (R1). Normalmente la cantidad total del polipropileno (Pre-PP) en el copolímero de propileno final (R-PP) es más bien baja, y normalmente no es mayor del 5,0 % en peso, más preferentemente no es mayor del 4,0 % en peso, aún más preferentemente está en el intervalo de entre el 0,5 y el 4,0 % en peso, como en el intervalo de entre el 1,0 y el 3,0 % en peso.

En caso de que no se use una prepolimerización, el propileno y los demás ingredientes tales como el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), son introducidos directamente en el primer reactor de polimerización (R1).

Consecuentemente, el homopolímero de propileno es producido preferentemente en un proceso que comprende las siguientes etapas en las condiciones establecidas más arriba

- (a) en el primer reactor de polimerización (R1), es decir, en un reactor de bucle (LR), el propileno es polimerizado obteniéndose una primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) del homopolímero de propileno (H-PP),
- (b) opcionalmente la transferencia de dicha primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) a un segundo reactor de polimerización (R2),
- (c) mediante lo cual en el segundo reactor de polimerización (R2), el propileno es polimerizado en presencia de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) obteniéndose una segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) del homopolímero de propileno, formando dicha primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) y dicha segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) el homopolímero de propileno.

Puede realizarse una prepolimerización como se ha descrito anteriormente antes de la etapa (a).

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

Como se ha destacado más arriba en el proceso específico para la preparación del homopolímero de propileno como se ha definido anteriormente, debe usarse un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C). Consecuentemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se describirá ahora con más detalle.

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

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por la forma en la que se obtiene. Consecuentemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene preferentemente mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi de un metal (Ax) del Grupo 2, siendo el producto de la reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende, además de la fracción hidroxilo, al menos una fracción éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi de un metal (Ax') del Grupo 2, siendo el producto de la reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y una mezcla alcohólica del alcohol monohídrico (A) y de un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi (Ax) del Grupo 2 y un compuesto alcoxi de un metal (Bx) del Grupo 2, siendo el producto de la reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) proporcionar una solución de un alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o una mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_mX_{2-n'}$, en las que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de entre C₂ y C₁₆ átomos de carbono y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$, y $n+m+(2-n-m) = 2$, con la condición de que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición (TC) del Grupo 4 a 6 y c) obtener las partículas componentes del catalizador sólido, y añadir un donante interno de electrones (ID), preferentemente un donante interno no ftálico (ID), en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donante interno (ID) o el precursor del mismo es añadido preferentemente a la solución de la etapa a).

Según el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede ser obtenido a través de un método de precipitación o a través de un método de emulsión (sistema bifásico líquido/líquido) - solidificación, dependiendo de las condiciones físicas, especialmente de la temperatura, usadas en las etapas b) y c).

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 metálico de transición (TC) en la etapa b), y la totalidad de la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de temperatura de entre 55 °C y 110 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 70 °C y 100 °C, para asegurar la completa precipitación del componente del catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de emulsión - solidificación en la etapa b), normalmente se añade la solución de la etapa a) al al menos un compuesto metálico de transición (TC) a una temperatura menor, tal como de entre -10 hasta por debajo de 50 °C, preferentemente de entre -5 y 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, normalmente la temperatura se mantiene a entre -10 y por debajo de 40 °C, preferentemente a entre -5 y 30 °C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición del catalizador activo. La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo convenientemente mediante el calentamiento de la emulsión hasta una temperatura de entre 70 y 150 °C, preferentemente de entre 80 y 110 °C.

En la presente invención se usa preferentemente el catalizador preparado mediante el método de emulsión - solidificación.

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

Preferiblemente, el metal (MC) del Grupo 2 es magnesio.

Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) pueden ser preparados *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, la etapa a), mediante la reacción del compuesto de magnesio con el (los) alcohol(es)

como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden ser compuestos alcoxi de magnesio preparados por separado, o incluso pueden estar disponibles comercialmente en forma de compuestos alcoxi de magnesio ya preparados, y usarse como tales en del proceso de preparación del catalizador de la invención.

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

10 Algunos alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de la fórmula ROH, siendo R un residuo de alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es el 2-etil-1-hexanol o el octanol.

15 Preferiblemente, se usa una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, y se emplea en una proporción molar de Bx:Ax o de B:A de entre 8:1 y 2:1, más preferentemente de entre 5:1 y 3:1.

20 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser el producto de la reacción de alcohol(es), como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado entre dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser alquilos C₁-C₂₀ similares o diferentes, preferentemente alquilo C₂-C₁₀. Algunos compuestos típicos de alquil-alcoxi magnesio, cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferiblemente, se usan los dialquil magnesios. Los dialquil magnesios más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

25 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar, además de con el alcohol (A) y el alcohol (B), también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R" (OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes en los que R" es un residuo hidrocarbonado de cadena lineal, cíclica o ramificada de C₂ a C₁₀ y m es un número entero entre 2 y 6.

30 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan por lo tanto 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. Además, puede usarse una mezcla de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

35 Los disolventes que se van a emplear para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos de cadena lineal, cíclica o ramificada con entre 5 y 20 átomos de carbono, más preferentemente con entre 5 y 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Algunos disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Son particularmente preferidos los hexanos y los pentanos.

40 El compuesto de Mg se proporciona normalmente en forma de una solución a entre el 10 y el 50 % en peso en un disolvente, según se indica más arriba. El compuesto de Mg típico disponible comercialmente, especialmente las soluciones de dialquil magnesio, son soluciones al 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

45 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 40 y 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y del (los) alcohol(es) usado(s).

50 El compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, como TiCl₄.

55 El donante interno no ftálico (ID) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diésteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular los ésteres pertenecientes a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos. Algunos ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferentemente citraconatos.

60 En el método de emulsión, el sistema bifásico líquido-líquido puede formarse mediante una simple agitación, y opcionalmente la adición de disolventes y aditivos (adicionales), tales como un agente minimizador de la turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizantes de la emulsión, como tensioactivos, que se usan de una forma conocida en la materia para facilitar la formación y/o la estabilización de la emulsión. Preferiblemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. En particular, se prefieren los (met)acrilatos no ramificados de C₁₂ a C₂₀ tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato, y mezclas de los mismos. El agente minimizador de la turbulencia (TMA), si se usa, se selecciona preferentemente entre polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina

con entre 6 y 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidodeceno, o mezclas de los mismos. El más preferible es el polideceno.

5 El producto particulado sólido obtenido mediante el método de precipitación o de emulsión - solidificación puede ser lavado al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador puede ser adicionalmente secado, como mediante una evaporación o una purga con nitrógeno, o puede ser emulsionado hasta un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

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

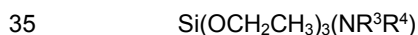
15 Una descripción detallada de la preparación de los catalizadores se divulga en el documento WO 2012/007430, en el documento EP2610271, en el documento EP 261027 y en el documento EP2610272, que se incorporan aquí como referencia.

20 El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferentemente en asociación a un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente donantes externos.

25 Como componente adicional en el actual proceso de polimerización, hay presente preferentemente un donante externo (ED). Algunos donantes externos adecuados (ED) incluyen algunos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de éstos. Se prefiere especialmente el uso de un silano. Lo más preferido es el uso de silanos de la fórmula general



30 en la que R^{a} , R^{b} y R^{c} representan un radical hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo y en la que p y q son unos números que varían entre 0 y 3 siendo su suma $\text{p} + \text{q}$ igual o menor de 3. R^{a} , R^{b} y R^{c} pueden elegirse independientemente entre sí, y pueden ser iguales o diferentes. Algunos ejemplos específicos de dichos silanos son $(\text{terc-butil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{ciclohexil})(\text{metil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{fenil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, o de la fórmula general



en la que R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes, a representa un grupo hidrocarbonado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono.

40 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R^1 como R^2 son iguales, aún más preferentemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

50 Algunos donante externos (ED) especialmente preferidos son el donante dicitlopentil dimetoxi silano (donante D) o el donante ciclohexilmetil dimetoxi silano (donante C).

Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y del donante externo opcional (ED), puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organo aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como un compuesto de alquil aluminio, de haluro de aluminio o de haluro de alquil aluminio. Consecuentemente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio, o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

60 Preferiblemente, la proporción entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) $[\text{Co}/\text{ED}]$ y/o la proporción entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) $[\text{Co}/\text{TM}]$ debería elegirse cuidadosamente.

Consecuentemente,

65 (a) la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) $[\text{Co}/\text{ED}]$ debe estar en el intervalo de entre 5 y 45, preferentemente está en el intervalo de entre 5 y 35, más preferentemente está en el intervalo de entre 5 y 25; y opcionalmente

(b) la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de entre por encima de 80 y 500, preferentemente está en el intervalo de entre 100 y 350, aún más preferentemente está en el intervalo de entre 120 y 300.

5 Componente (B) agente de nucleación polimérico

Como componente (B) se usa un agente de nucleación polimérico, preferentemente un polímero de un compuesto de vinilo, más preferentemente un agente de nucleación polimérico obtenible mediante la polimerización de monómeros de vinilcicloalcano o de monómeros de vinilalcano.

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



en la que R^1 y R^2 forman conjuntamente un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático, que opcionalmente contiene sustituyentes, o representa independientemente un grupo alquilo que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, mediante lo cual, en el caso de que R^1 y R^2 formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno de la fracción $-\text{CHR}^1\text{R}^2$ no está presente.

Incluso más preferentemente, el agente de nucleación se selecciona entre: un polímero de vinil cicloalcano, preferentemente un polímero de vinil ciclohexano (VCH), un polímero de vinil ciclopentano, un polímero de 3-metil-1-buteno y un polímero de vinil-2-metil ciclohexano. El agente de nucleación más preferido es un polímero de vinil ciclohexano (VCH).

Como se ha mencionado más arriba, en una realización preferida, el agente de nucleación es un agente de nucleación polimérico, más preferentemente un polímero de un compuesto de vinilo según la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente un polímero de vinil ciclohexano (VCH).

La cantidad del agente de nucleación es preferentemente de no más de 10.000 ppm en peso (lo que significa partes por millón basado en el peso total de la composición de polipropileno (100 % en peso), abreviado también en el presente documento como ppm), más preferentemente de no más de 6.000 ppm, incluso más preferentemente de no más de 5.000 ppm, basado en el peso total de la composición de polipropileno (100 % en peso).

La cantidad del agente de nucleación es aún más preferentemente de no más de 500 ppm, preferentemente es de entre 0,025 y 200 ppm y más preferentemente es de entre 0,1 y 200 ppm, más preferentemente es de entre 0,3 y 200 ppm, lo más preferentemente es de entre 0,3 y 100 ppm, basada en el peso total de la composición de polipropileno (100 % en peso).

En la realización preferida, el agente de nucleación es un agente de nucleación polimérico, lo más preferentemente un polímero de un compuesto de vinilo según la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente un polímero de vinil ciclohexano (VCH) como se ha definido anteriormente, y la cantidad de dicho agente de nucleación (B) es de no más de 200 ppm, más preferentemente es de entre 0,025 y 200 ppm y más preferentemente es de entre 0,1 y 200 ppm, más preferentemente es de entre 0,3 y 200 ppm, lo más preferentemente es de entre 0,3 y 100 ppm, basada en el peso total de la composición de polipropileno (100 % en peso).

El agente de nucleación puede ser introducido en el homopolímero de propileno (A), por ejemplo, durante el proceso de polimerización del homopolímero de propileno (A), o puede ser incorporado en el homopolímero de propileno (A) mediante una mezcla mecánica con un polímero nucleado, que contiene el agente de nucleación polimérico (la denominada **tecnología del lote maestro**) o mediante una mezcla mecánica del homopolímero de propileno (A) con el agente de nucleación como tal.

Por lo tanto, el agente de nucleación puede ser introducido en el homopolímero de propileno (A) durante el proceso de polimerización del homopolímero de propileno (A). El agente de nucleación es introducido preferentemente en el homopolímero de propileno (A) polimerizando en primer lugar el anteriormente definido compuesto de vinilo según la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente vinil ciclohexano (VCH), en presencia de un sistema catalizador como se ha descrito anteriormente, que comprende un componente catalizador sólido de Ziegler Natta, un cocatalizador y un donante externo opcional, y la mezcla de reacción obtenida del polímero del compuesto de vinilo según la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente del polímero de vinil ciclohexano (VCH), y el sistema catalizador, se usa después para la producción del homopolímero de propileno (A).

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

El ajuste de la viscosidad de la mezcla puede llevarse a cabo antes o después de la polimerización del compuesto de vinilo. Es posible, por ejemplo, llevar a cabo la polimerización en un aceite de baja viscosidad y después de la polimerización del compuesto de vinilo, puede ajustarse la viscosidad mediante la adición de una sustancia altamente viscosa. Dicha sustancia altamente viscosa puede ser una "cera", como en forma de un aceite o de una mezcla de un aceite con un sólido, o una sustancia altamente viscosa (aceite-grasa). La viscosidad de dicha sustancia viscosa es habitualmente de entre 1.000 y 15.000 cP a la temperatura ambiente. La ventaja del uso de la cera es que se mejora el almacenamiento y el suministro del catalizador en el proceso. Dado que no se necesita ningún lavado, secado, tamizado o transferencia, se mantiene la actividad del catalizador.

La proporción ponderal entre el aceite y el sólido o el polímero altamente viscoso es preferentemente menor de 5:1.

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

Los polipropilenos producidos con un catalizador modificado con compuestos de vinilo polimerizados esencialmente no contienen ningún compuesto de vinilo libre (sin reaccionar). Esto significa que los compuestos de vinilo deben haber reaccionado completamente en la etapa de modificación del catalizador.

Además, el tiempo de reacción de la modificación del catalizador mediante la polimerización de un compuesto de vinilo debería ser suficiente como para permitir una reacción completa del monómero de vinilo, es decir, la polimerización continúa hasta que la cantidad de compuestos de vinilo sin reaccionar en la mezcla de reacción (incluyendo el medio de polimerización y los reactivos) es menor del 0,5 % en peso, en particular menor de 2.000 ppm en peso (demostrado mediante un análisis). Por lo tanto, cuando el catalizador prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente un 0,1 % en peso compuesto de vinilo, el contenido final de compuesto de vinilo en el polipropileno estará por debajo del límite de determinación usando el método de CG-EM ($< 0,01$ ppm en peso). Generalmente, cuando se opera a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferentemente el tiempo de polimerización es de al menos 1 hora, y en particular de al menos 5 horas. Pueden usarse unos tiempos de polimerización incluso en el intervalo de entre 6 y 50 horas. La modificación puede llevarse a cabo a unas temperaturas de entre 10 y 70 °C, preferentemente de entre 35 y 65 °C.

Esta etapa de modificación del catalizador se conoce como la tecnología BNT y se lleva a cabo durante la anteriormente descrita etapa de prepolimerización con objetivo de introducir el agente de nucleación polimérico.

La preparación general de dicho sistema catalizador modificado de un compuesto de vinilo (II) se divulga, por ejemplo, en el documento EP 1 028 984 o en el documento WO 00/6831.

Preferiblemente, el agente de nucleación polimérico se añade con la denominada tecnología de mezcla maestra, donde se mezcla un polímero ya nucleado, preferentemente un homopolímero de propileno, que contiene el agente de nucleación polimérico (mezcla maestra) con el homopolímero de propileno (A).

Dicha mezcla maestra se prepara preferentemente mediante la polimerización de propileno en un proceso de polimerización secuencial.

El término "sistema de polimerización secuencial" indica que el homopolímero de propileno es producido en al menos dos reactores conectados en serie. Consecuentemente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) y opcionalmente un tercer reactor de polimerización (R3). El término "reactor de polimerización" debe indicar que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en el caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es únicamente una fórmula cerrada en vista de los reactores de polimerización principales.

Preferiblemente, al menos uno de los dos reactores de polimerización (R1) y (R2) es un reactor en fase gaseosa (GPR). Aún más preferentemente, el segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización opcional (R3) son reactores en fase gaseosa (GPRs), es decir, un primer reactor en fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor en fase gaseosa (GPR2). Un reactor en fase gaseosa (GPR) según esta invención es preferentemente un reactor de lecho fluido, un reactor de lecho fluido rápido o un reactor de lecho sedimentado, o cualquier combinación de los mismos.

Consecuentemente, el primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente un reactor de emulsión (SR) y puede ser cualquier reactor con un tanque por lotes agitado continuo o simple o un reactor de bucle que opera en masa o en emulsión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de emulsión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (masa) (LR). Consecuentemente, la concentración promedio de la primera fracción (1ª F) del homopolímero de propileno (es decir, la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1)), en la emulsión de polímero en el reactor de bucle

(LR) es normalmente de entre el 15 % en peso y el 55 % en peso, basado en el peso total de la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR). En una realización preferida de la presente invención la concentración promedio de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) en la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR) es de entre el 20 % en peso y el 55 % en peso y más preferentemente de entre el 25 % en peso y el 52 % en peso, basado en el peso total de la emulsión de polímero en el reactor de bucle (LR).

Preferiblemente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), más preferentemente la emulsión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), es suministrada directamente al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al (primer) reactor en fase gaseosa (GPR1), sin una etapa ultrarrápida entre las fases. Este tipo de suministro directo se describe en el documento EP 887379 A, en el documento EP 887380 A, en el documento EP 887381 A y en el documento EP 991684 A. Por "suministro directo" se entiende un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), es decir, del reactor de bucle (LR), la emulsión de polímero que comprende la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), es conducido directamente al reactor en fase gaseosa de la siguiente fase.

Alternativamente, el homopolímero de propileno del primer reactor de polimerización (R1), es decir, la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), más preferentemente la emulsión de polímero del reactor de bucle (LR) que contiene la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1), también puede ser dirigida en una etapa ultrarrápida o a través de una etapa de concentración adicional antes de ser suministrada al segundo reactor de polimerización (R2), es decir, al reactor en fase gaseosa (GPR). Consecuentemente, este "suministro indirecto" se refiere a un proceso en el que el contenido del primer reactor de polimerización (R1), del reactor de bucle (LR), es decir, la emulsión de polímero, es suministrado al segundo reactor de polimerización (R2), en el (primer) reactor en fase gaseosa (GPR1), a través de una unidad de separación del medio de reacción y el medio de reacción en forma de un gas de la unidad de separación.

Más específicamente, el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, por ejemplo, el tercer reactor de polimerización (R3), son preferentemente reactores en fase gaseosa (GPR). Dichos reactores en fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores en fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con unas velocidades del gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor en fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluido, preferentemente con un agitador mecánico.

Por lo tanto, en una realización preferida, el primer reactor de polimerización (R1) es un reactor de emulsión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor de polimerización (R2) y cualquier reactor posterior, como el tercer reactor de polimerización (R3), son reactores en fase gaseosa (GPRs). Consecuentemente, para el actual proceso, se usan al menos dos, preferentemente dos reactores de polimerización (R1) y (R2) o tres reactores de polimerización (R1), (R2) y (R3), a saber, un reactor de emulsión (SR), como un reactor de bucle (LR) y un (primer) reactor en fase gaseosa (GPR1), y opcionalmente un segundo reactor en fase gaseosa (GPR2), conectados en serie.

Adicionalmente, el proceso comprende una etapa de prepolimerización en la que el anteriormente definido agente de nucleación polimérico, preferentemente el compuesto de vinilo según la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente vinil ciclohexano (VCH), es polimerizado en primer lugar en presencia de un sistema catalizador según se ha descrito para el componente (A), que comprende un componente catalizador sólido de Ziegler Natta, un cocatalizador y un donante externo opcional.

La mezcla de reacción así obtenida del polímero del compuesto de vinilo según la fórmula (II) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente de un polímero de vinil ciclohexano (VCH), y el sistema catalizador, se introducen a continuación en el primer reactor de polimerización (R1).

La modificación del sistema catalizador con el agente de nucleación polimérico, la denominada tecnología BNT, se ha descrito más arriba.

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

Si el agente de nucleación es añadido en forma de una mezcla maestra junto con un polímero portador, la concentración del agente de nucleación en la mezcla maestra es de al menos 10 ppm, normalmente de al menos 15 ppm. Preferiblemente, este agente de nucleación está presente en la mezcla maestra en un intervalo de entre 10 y 2.000 ppm, más preferentemente más de entre 15 y 1.000 ppm, tal como de entre 20 y 500 ppm.

Como se ha descrito más arriba, el polímero portador es preferentemente un homopolímero de propileno, producido con un sistema catalizador como se ha descrito anteriormente para el componente (A) y que tiene un MFR₂ (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de entre 1,0 y 800 g/10 min, preferentemente de entre 1,5 y 500 g/10 min, más preferentemente de entre 2,0 y 200 g/10 min y lo más preferentemente 2,5 y 150 g/10 min.

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

Si el agente de nucleación es añadido en forma de una mezcla maestra, la cantidad de mezcla maestra añadida está en el intervalo de entre el 1,0 y el 10 % en peso, preferentemente de entre el 1,5 y el 8,5 % en peso y más preferentemente de entre el 2,0 y el 7,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

Composición de polipropileno

La composición de polipropileno inventiva comprende el homopolímero de propileno definido anteriormente como componente (A) y el agente de nucleación polimérico definido anteriormente como componente (B).

Como se ha mencionado más arriba, los valores relativos al caudal fundido (MFR₂), el contenido soluble en frío en xileno (XCS), la isotacticidad y la cantidad de regiodefectos <2,1> como se han definido anteriormente para el homopolímero de propileno, son igualmente aplicables para la composición de polipropileno.

Los mismo es cierto para la temperatura de fusión del homopolímero de propileno, que también es igualmente aplicable para la composición de polipropileno.

La temperatura de cristalización de la composición de polipropileno nucleada es mayor que la temperatura de cristalización del homopolímero de propileno usado como componente (A), si el agente de nucleación polimérico es añadido al homopolímero de propileno en forma de una mezcla maestra después del proceso de polimerización para la producción del homopolímero de propileno.

Si el agente de nucleación polimérico es introducido en el homopolímero de propileno mediante el uso de un sistema catalizador modificado mediante la tecnología BNT como se ha descrito anteriormente, la temperatura de cristalización del homopolímero de propileno también es igualmente aplicable para la composición de polipropileno.

Por lo tanto, la composición de polipropileno según la invención tiene

- i) un caudal fundido MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido según la ISO 1133 de entre 90 y 5.000 g/10 min, como se ha descrito anteriormente para el homopolímero de propileno (incluyendo los intervalos preferidos)
- ii) y una diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c), ($T_m - T_c$), de < 45 °C, preferentemente de < 43 °C, más preferentemente de < 42 °C y lo más preferentemente de < 40 °C.

En una realización preferida, la composición está exenta de compuestos ftálicos, así como de sus respectivos productos de descomposición, como se ha descrito anteriormente para el homopolímero de propileno.

La composición de polipropileno de la presente invención puede comprender componentes adicionales, es decir, aditivos adicionales conocidos en la materia de no más del 5,0 % en peso, como no más del 3,0 % en peso, sin incluir la cantidad de la mezcla maestra opcional para la introducción del agente de nucleación polimérico.

Por ejemplo, la composición de polipropileno inventiva puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en antioxidantes, estabilizantes, agentes de relleno, colorantes y agentes antiestáticos. En general, son incorporados durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización.

La actual composición de polipropileno se usa preferentemente en forma de pella o de gránulo para la preparación de las fibras extruidas por soplado de masa fundida o de la red o el artículo extruido fundido soplado.

Adicionalmente, la presente invención también se refiere a fibras extruidas por soplado de masa fundida fabricadas a partir de la composición de polipropileno como se ha definido anteriormente. Por lo tanto, la presente invención está dirigida en particular a las fibras extruidas por soplado de masa fundida que tienen una finura del filamento promedio de no más de 5 µm. Adicionalmente, las fibras extruidas por soplado de masa fundida comprenden preferentemente al menos un 95,0 % en peso basado en el peso total de las fibras extruidas por soplado de masa fundida, más preferentemente consisten en la composición de polipropileno como se ha definido anteriormente.

La presente invención no está dirigida únicamente a las fibras extruidas por soplado de masa fundida como tales, sino también a los artículos, como redes (MBW), fabricados a partir de los mismos. Consecuentemente, la presente invención también se refiere a una red extruida por soplado de masa fundida que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o la composición de polipropileno como se ha definido anteriormente. Además, la presente invención también se refiere a un artículo seleccionado entre el grupo que consiste en un medio de filtración (filtro), pañales, compresas higiénicas, salvaslips, productos para la incontinencia en adultos, ropa protectora, paños

quirúrgicos, batas quirúrgicas y ropa quirúrgica en general, que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o la red extruida por soplado de masa fundida (MBW), preferentemente en una cantidad de al menos el 80,0 % en peso, más preferentemente en una cantidad de al menos el 95,0 % en peso, basado en el peso total del artículo. En una realización de la presente invención, el artículo consiste en las fibras extruidas por soplado de masa fundida y/o la red extruida por soplado de masa fundida (MBW).

El peso por unidad de área de la red extruida por soplado de masa fundida depende mucho del uso final, sin embargo, se prefiere que la red extruida por soplado de masa fundida tenga un peso por unidad de área de al menos 1 g/m², preferentemente en el intervalo de entre 1 y 250 g/m².

En caso de que la red extruida por soplado de masa fundida según la actual invención sea producida en forma de una red monocapa (por ejemplo, con fines de filtración de aire) tiene un peso por unidad de área de al menos 5 g/m², más preferentemente de al menos 10 g/m², aún más preferentemente en el intervalo de entre 5 y 250 g/m², aún más preferentemente en el intervalo de entre 10 y 200 g/m².

En caso de que la red extruida por soplado de masa fundida según la actual invención sea producida como parte de una construcción multicapa, como en una red de SMS que comprende, preferentemente que consiste en, una capa de una red de no tejidos hilados fundidos, una capa de una red extruida por soplado de masa fundida y otra capa de una red de no tejidos hilados fundidos (por ejemplo, para una aplicación de higiene), la red extruida por soplado de masa fundida tiene un peso por unidad de área de al menos 0,8 g/m², más preferentemente de al menos 1 g/m², aún más preferentemente en el intervalo de entre 1 y 30 g/m², aún más preferentemente en el intervalo de entre 1,3 y 20 g/m². Alternativamente, la construcción multicapa puede incluir también una multiplicidad de capas de una red extruida por soplado de masa fundida y capas de una red de no tejidos hilados fundidos, tal como una construcción SSMMS.

Se aprecia que la red extruida por soplado de masa fundida según la actual invención tiene una relación mejorada u optimizada entre la caída en la presión y el hidrocabezal, en la que la mejora o la optimización se obtiene preferentemente a una permeabilidad al aire en el intervalo de entre 500 y 2.000 mm/s. Por lo tanto, la relación mejorada u optimizada entre la caída en la presión y el hidrocabezal de una red extruida por soplado de masa fundida se expresa preferentemente mediante una proporción entre la caída en la presión (PD-red) y el hidrocabezal (HH-red)

$[(PD-red) / (HH-red)]$ de $\leq 0,88$, preferentemente de $\leq 0,85$, más preferentemente de $\leq 0,82$, incluso más preferentemente de $\leq 0,8$ y lo más preferentemente en el intervalo de entre 0,40 y 0,88,

en la que

(PD-red) es la caída en la presión (Pa), medida según la norma DIN ISO 9237, de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0$ g/m² y la permeabilidad al aire está en el intervalo de entre 500 y 2.000 mm/s,

(HH-red) es el hidrocabezal (3ª caída, cm de H₂O, resp. mbar), medido según el estándar de prueba WSP 80.6 (09), de una de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0$ g/m².

Adicionalmente se aprecia que la red extruida por soplado de masa fundida según la actual invención tiene unas propiedades termomecánicas mejoradas.

Las redes extruidas por soplado de masa fundida según la actual invención muestran, a las mismas temperaturas de fusión y mismos pesos de la red, unos valores superiores de fuerza en la ruptura, tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, en comparación con las redes extruidas por soplado de masa fundida producidas a partir de composiciones de polipropileno que no contienen un agente de nucleación polimérico.

Este efecto es incluso más pronunciado a unas elevadas temperaturas de aplicación.

Adicionalmente, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno según la presente invención para la preparación de fibras extruidas por soplado de masa fundida (MBF), a una red extruida por soplado de masa fundida (MBW) o a un artículo según se define en el presente documento.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno según se define en el presente documento para mejorar la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal de un red extruida por soplado de masa fundida a una permeabilidad al aire en el intervalo de entre 500 y 2.000 mm/s, y al mismo tiempo, las propiedades termomecánicas.

En particular, la mejora de la de la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal está definida por la inecuación (I)

$$(PD-red) / (HH-red) \leq 0,88 \quad (I)$$

en la que

(PD-red) es la caída en la presión (Pa), medida según la norma DIN ISO 9237, de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$,

(HH-red) es el hidrocabezal (3ª caída, cm de H₂O, resp. mbar), medido según el estándar de prueba WSP 80.6 (09), de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$.

Preferiblemente, la mejora de la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal está definida por la inecuación (Ia), más preferentemente por la inecuación (Ib), aún más preferentemente por la inecuación (Ic),

$$(PD\text{-red}) / (HH\text{-red}) \leq 0,88 \quad (Ia)$$

$$(PD\text{-red}) / (HH\text{-red}) \leq 0,85 \quad (Ib)$$

$$(PD\text{-red}) / (HH\text{-red}) \leq 0,83 \quad (Ic)$$

en las que

(PD-red) es la caída en la presión (Pa), medida según la norma DIN ISO 9237, de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$,

(HH-red) es el hidrocabezal (3ª caída, cm de H₂O, resp. mbar), medido según el estándar de prueba WSP 80.6 (09), de una red extruida por soplado de masa fundida que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$.

Las propiedades termomecánicas de las redes también mejoran, es decir, las redes muestran unos mayores parámetros de tracción en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, y un reducido alargamiento a temperaturas elevadas, que las redes producidas con una composición de polipropileno no nucleada.

PARTE EXPERIMENTAL

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de los términos y los métodos de determinación aplican para la anterior descripción general de la invención, incluyendo las reivindicaciones, así como los siguientes ejemplos, salvo que se defina de otro modo.

Cuantificación de la microestructura mediante una espectroscopía de RMN

Se usó una espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para la cuantificación de la isotacticidad y de la regio-regularidad de los homopolímeros de propileno.

Se registraron los espectros de la RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 de RMN que funciona a entre 400,15 y 100,62 MHz para el ^1H y el ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de ^{13}C optimizado de 10 mm a 125 °C usando nitrógeno gaseoso para todos los neumáticos.

Para los homopolímeros de propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2- tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). 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 rotó a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la elevada resolución requerida para la cuantificación de la distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A. L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó un excitación de pulso único convencional utilizando el NOE y el esquema de desacoplamiento WALTZ16 bi-nivel (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 8.192 (8k) tránsitos por espectro.

Los espectros de la RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa fueron procesados, integrados y se determinaron las propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales usando programas informáticos patentados.

Para los homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos estaban referenciados internamente al pentad isotáctico de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

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

La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de la interacción de la región del metilo entre 23,6-19,7 ppm, corrigiendo para cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog.

Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A. L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regiodefectos y del comonomero en la cuantificación de la distribución de la tacticidad fue corregida mediante la sustracción de las integrales del regiodefecto representativo y del comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

La isotacticidad fue determinada al nivel del pentad y se notificó en forma del porcentaje de secuencias de pentad isotáctico (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentad:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todos los pentads})$$

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

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

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

La cantidad de propeno insertado primario en 1,2 se cuantificó sobre la base de la región del metilo con la realización de una corrección para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

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

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

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

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

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

El **MFR₂ (230 °C)** se mide según la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga)

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

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

Gramaje de la red

El peso unitario (gramaje) de las redes en g/m² se determinó según la norma ISO 536:1995.

Diámetro promedio de la fibra en la red

El diámetro promedio de la fibra en número se determinó usando una microscopía electrónica de barrido (SEM). Se seleccionó una parte representativa de la red y se registró la micrografía de la SEM con el aumento adecuado, después se midió el diámetro de 20 fibras y se calculó el número promedio.

Hidrocabezal

El hidrocabezal o la resistencia al agua se determinó mediante una prueba de presión hidrostática según el estándar de prueba de los WSP (worldwide strategic partners) WSP 80.6 (09) según la publicación de diciembre de 2009. Este estándar industrial se basa, a su vez, en la norma ISO 811:1981 y usa unos especímenes de 100 cm² a 23 °C con agua purificada como líquido de prueba, y un índice de aumento de la presión del agua de 10 cm/min. Una columna de H₂O con una altura de X cm en esta prueba se corresponde con una diferencia de presión de X mbar.

Permeabilidad al aire

La permeabilidad al aire se determinó según la norma DIN ISO 9237 a una diferencia de presión de 100 Pa. Esta permeabilidad al aire se define como la velocidad de un aire que fluye perpendicularmente a través del espécimen de red.

Eficacia de filtración

La eficacia de filtración de aire se determinó sobre la base de la norma EN 1822-3 para un medio de filtro de lámina plana, usando un área de filtro de prueba de 400 cm². Se probó la retención de la partícula con un aerosol habitual de di-etil-hexil-sebacato (DEHS), calculando la eficacia para la fracción con un diámetro de 0,4 µm de un análisis de clase con una escala de 0,1 µm. Se usó un flujo de aire de 16 m³ · h⁻¹, correspondiente a una velocidad del aire de 0,11 m · s⁻¹.

Caída en la presión

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

Pruebas de tracción con las redes

Las pruebas se llevaron a cabo en línea con la norma Edana WSP 11 110.4 (09) relacionada con la ISO/DIS 9073-5 usando 10 muestras de 500 mm de ancho. La distancia de las pinzas al inicio de la prueba era de 100 mm, la velocidad de la prueba era constante durante la totalidad de la prueba a 100 mm/min. Todos los parámetros (en la dirección de la máquina y en la transversal) se determinaron a 23 °C, mientras que sólo se determinaron también la fuerza máxima y la tensión relacionada a la fuerza máxima (ambas en la dirección de la máquina) a 80 °C.

B. Ejemplos

El catalizador usado en el proceso de polimerización para el homopolímero de propileno del ejemplo inventivo (IE) y del Ejemplo comparativo (CE) se preparó como sigue:

Productos químicos usados:

Solución al 20 % en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionada por Chemtura
 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem
 3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow
 citraconato de bis(2-etilhexilo), proporcionado por SynphaBase
 TiCl₄, proporcionado por Millenio Chemicals
 tolueno, proporcionado por Aspokem
 Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik
 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

La solución de alcóxido de Mg se preparó mediante la adición, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una solución al 20 % en peso en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et)), de una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Después de que se completara la adición, la mezcla (70 rpm) de la mezcla de reacción se continuó a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente se añadieron 2,3 kg g del donante citraconato de bis(2-etilhexilo) a la solución de Mg-alcóxido manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. La mezcla se continuó durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

Preparación del componente de catalizador sólido

Se añadieron 20,3 kg de TiCl₄ y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. Con una agitación a 350 rpm y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas, se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano, y después de 1 hora de mezcla a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó hasta 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotitas del catalizador solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se vació. Después, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos, seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura se redujo hasta 50 °C, y durante el segundo lavado hasta la temperatura ambiente.

El catalizador así obtenido se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y ciclohexilmetil dimetoxi silano (donante C) o di(ciclopentil) dimetoxi silano (donante D) como donante.

La proporción entre el aluminio y el donante, la proporción entre el aluminio y el titanio y las condiciones de la polimerización están indicadas en las tablas 1 y 2.

- 5 La polimerización se llevó a cabo en una planta piloto Borstar, que comprende un reactor de bucle y un reactor en fase gaseosa.

Tabla 1: preparación del homopolímero de propileno (Componente (A))

		Componente (A)
Donante	tipo	C
TEAL/Ti	[mol/mol]	150
TEAL/Donante	[mol/mol]	18,8
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,66
Temperatura	[°C]	75
Presión	[kPa]	5.200
MFR ₂	[g/10 min]	77,0
XCS	[% en peso]	4,9
proporción de H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	7,2
cantidad	[% en peso]	100
1^{er} GPR (H-PP2)		
Tiempo	[h]	-
Temperatura	[°C]	-
proporción de H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	-
cantidad	[% en peso]	0
Final		
MFR ₂	[g/10 min]	79
XCS	[% en peso]	4,9
T _m	[°C]	162,6
T _c	[°C]	122,4
2,1	H	n.d.
mmmm	[%]	93,5

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

- 15 En una segunda etapa, el homopolímero de propileno ha sido viscorreducido mediante el uso de una extrusora de tornillo doble co-rotatorio a 200-230 °C y mediante el uso de una cantidad apropiada de (terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Holanda) para conseguir el MFR₂ objetivo de 800 g/10 min.

El homopolímero de propileno viscorreducido se usó como tal en los Ejemplos comparativos.

- 20 Para los Ejemplos inventivos, el homopolímero de propileno viscorreducido se combinó con una mezcla maestra que contiene el agente de nucleación polimérico y un homopolímero de propileno como portador.

La mezcla maestra se obtuvo mediante la polimerización de propileno en presencia de un catalizador, preparado como se ha descrito anteriormente, con una etapa de modificación adicional.

- 25 Antes de la polimerización, el catalizador, preparado como se ha descrito anteriormente, fue prepolimerizado con vinil ciclohexano en una cantidad para conseguir una concentración de 120 ppm de poli(vinil ciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El respectivo proceso se describe en el documento EP 1 028 984 y en el documento EP 1 183 307.

- 30 La polimerización del polímero portador que contiene el agente de nucleación polimérico se llevó a cabo en una planta piloto Borstar, que comprende un reactor de bucle y un reactor en fase gaseosa.

Tabla 2: preparación del polímero portador que contiene el agente de nucleación polimérico (mezcla maestra)

Prepoli		
Donante	tipo	D
TEAL/Ti	[mol/mol]	150
TEAL/Donante	[mol/mol]	18,8
Tiempo	[h]	0,38
Temperatura	[°C]	30
Presión	[kPa]	5.500
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,5
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	5.200
MFR ₂	[g/10 min]	0,5
XCS	[% en peso]	1,0
proporción de H ₂ /C3	[mol/kmol]	0,18
división	[% en peso]	56,0
1^{er} GPR (H-PP2)		
Tiempo	[h]	1,5
Temperatura	[°C]	80
Presión	[kPa]	2.500
proporción de H ₂ /C3	[mol/kmol]	79,8
división	[% en peso]	44,0

El homopolímero de propileno se ha mezclado con un 0,15 % en peso de Irganox B 215 FF (suministrado por BASF) y un 0,15 % en peso de estearato de calcio (n° de CAS 1592-23-0) y se ha pelletizado.

5 Las pellas así obtenidas tenían un MFR de 6,5, una T_c de 129 °C y una isotacticidad de 97,2 moles %, según se determina mediante una espectroscopía de RMN ¹³C.

10 Para los Ejemplos inventivos, se combinó el 95 % en peso del homopolímero de propileno viscorreducido obtenido como se ha descrito anteriormente con un 5 % en peso de la mezcla maestra, preparada como se ha descrito anteriormente. Para este fin, se usó la mezcla de la fusión en una extrusora de tornillo doble co-rotatorio a 200-230 °C.

15 Las composiciones de polipropileno (CE únicamente homopolímero de propileno; IE homopolímero de propileno + mezcla maestra) se han convertido en redes extruidas por soplado de masa fundida en una línea Reicofil MB250 usando una hilera que tiene 470 orificios de 0,4 mm de diámetro de salida y 35 orificios por pulgada. Las redes se produjeron con unas temperaturas de fusión, unas producciones, una DCD (distancia entre el troquel y el colector) y unos volúmenes de aire diferentes.

20 Las condiciones de procesamiento y las propiedades de las redes extruidas por soplado de masa fundida están indicadas en las tablas 3 4, 5 y 6.

Tabla 3: condiciones de procesamiento para la producción de las redes extruidas por soplado de masa fundida

Ejemplo	Temperatura de fusión °C	DCD mm	Volumen de aire m ³ /h	Producción kg/h.m	Peso de la red g/m ²
IE1-1	250	500	550	30	9,1
IE1-2	250	200	350	30	9,6
IE1-3	250	200	450	10	9,8
IE2-1	270	500	520	30	9,3
IE2-2	270	200	480	30	9,7
IE2-3	270	200	350	15	9,4

(continuación)

Ejemplo	Temperatura de fusión °C	DCD mm	Volumen de aire m³/h	Producción kg/h.m	Peso de la red g/m²
IE2-4	270	200	310	10	9,5
IE3-1	290	200	300	25	9,6
IE3-2	290	200	320	30	9,6
CE1-1	250	500	450	10	8,3
CE1-2	250	200	410	10	9,5
CE2-1	270	500	470	30	10,0
CE2-2	270	200	430	30	10,0
CE2-3	270	200	350	15	9,9
CE3-1	290	500	380	40	9,9
CE3-2	290	200	240	35	10,0
CE3-3	290	200	250	40	10,0
CE3-4	290	200	230	30	10,0

Tabla 4: propiedades de las redes extruidas por soplado de masa fundida

Ejemplo	Permeabilidad al aire mm/s	Caída en la presión Pa	Eficacia de filtración %	Factor de calidad 100/Pa	Hidrocabezal (3ª caída) cm de H ₂ O *
IE1-1	2.340	12,9	19,04	1,644	26,4
IE1-2	1.342	30,5	17,64	0,639	48,6
IE1-3	1.102	42,3	18,16	0,474	64,7
IE2-1	1.947	22,3	15,2	0,742	38,3
IE2-2	1.029	46,2	19,92	0,481	62,7
IE2-3	874	42,7	18,37	0,477	67,1
IE2-4	795	51,7	22,52	0,494	76,3
IE3-1	761	58,1	28,06	0,567	83,4
IE3-2	701	57,7	24,76	0,495	96,5
CE1-1	1.646	22,1	21,68	1,106	40,3
CE1-2	952	44,3	25,47	0,664	74,7
CE2-1	1.069	27,1	14,47	0,709	44,8
CE2-2	792	50,3	25,2	0,58	78,7
CE2-3	753	55,3	21,83	0,445	82,1
CE3-1	1.184	35,3	24,07	0,78	56,2
CE3-2	875	43,9	21,47	0,552	58,8
CE3-3	879	48,0	18,45	0,425	60,1
CE3-4	931	43,2	19,71	0,511	66,8
* también mbar					

- 5 La Figura 1 resume el comportamiento de la red extruida por soplado de masa fundida con respecto a la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal a un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0$ g/m² mediante la adaptación de las condiciones del proceso con respecto al ejemplo inventivo IE y CE.

- 10 A partir de la Figura 1 puede concluirse que las redes extruidas por soplado de masa fundida obtenidas a partir del Ejemplo inventivo IE muestran una relación mejorada u optimizada entre la caída en la presión y el hidrocabezal. Muestra claramente que el hidrocabezal puede llegar más arriba para la composición inventiva que para la composición comparativa.

Tabla 5: DSC del IE y el CE en la red

	Temp. de fusión / °C	Tm (red, 1 ^{er} calentamiento) / J/g	Hm (red, 1 ^{er} calentamiento) / J/g	Tc / °C
IE1-1	250	164	87	125
IE2-1	270	163	105	126
CE1-1	250	164	87	115
CE2-2	270	162	80	116

La Tabla 5 muestra los resultados de la DSC de los ejemplos inventivos y comparativos de las redes. La Tc es de 125 °C con BNT y de 115 °C sin BNT. Por lo tanto, la adición de PVCH aumenta la Tc en 10 °C, una clara indicación de la buena dispersión y la elevada eficacia de nucleación de la BNT, incluso a una concentración extremadamente baja (de aproximadamente 1 ppm). En la condición del proceso, las redes también tienen una mayor Hm, especialmente a la mayor temperatura de fusión, lo que significa que la cristalinidad es mayor.

Tabla 6: propiedades mecánicas

			IE1-3	IE2-2	IE3-1	CE1-2	CE2-2
Tracción en la MD (23 °C)	Fuerza en la ruptura	N	7,1	7,7	8,1	6,6	5,7
	Fuerza máxima	N	8,0	9,0	8,3	8,0	7,6
	Fuerza relativa en la ruptura	N/cm	1,4	1,5	1,6	1,3	1,1
	Fuerza relativa máxima	N/cm	1,6	1,8	1,7	1,6	1,5
	Tensión en la ruptura	%	28,8	22,7	11,1	24,6	29,5
	Tensión en la fuerza máxima	%	26,3	20,8	10,6	22,4	26,8
Tracción en la TD (23 °C)	Fuerza en la ruptura	N	5,6	4,5	3,2	3,7	3,8
	Fuerza máxima	N	6,1	5,5	3,9	5,3	5,6
	Fuerza relativa en la ruptura	N/cm	1,1	0,9	0,6	0,7	0,8
	Fuerza relativa máxima	N/cm	1,2	1,1	0,8	1,1	1,1
	Tensión en la ruptura	%	39,8	37,2	27,6	43,5	48,9
	Tensión en la fuerza máxima	%	36,5	34,3	24,4	39,4	42,5
Tracción en la MD (80 °C)	Fuerza máxima	N	2,9	3,3	3,0	3,3	3,0
	Tensión en la fuerza máxima	%	32,2	27,3	13,2	26,6	31,0

La Figura 2 muestra las propiedades mecánicas de las redes. A la misma temperatura de fusión y peso de la red, la BNT mejora las propiedades mecánicas tanto en la dirección TD como en la MD, y el efecto es incluso más pronunciado a la temperatura de aplicación más alta (prueba) de 80 °C, en línea con los resultados de la DSC analizados más arriba (véase la Tabla 6).

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno adecuada para la producción de fibras de PP extruidas por soplado de masa fundida, que comprende:

- (A) un homopolímero de propileno, producido con un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), y
- (B) un agente de nucleación polimérico,

en donde la composición de polipropileno tiene:

- i) un caudal fundido MFR_2 (230 °C/2,16 kg), medido según la norma ISO 1133 de entre 90 y 5.000 g/10 min, y
- ii) una diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c), ($T_m - T_c$), de < 45 °C,

en donde el homopolímero de propileno ha sido viscorreducido y tiene un MFR_2 (230 °C/2,16 kg) de entre 400 y 3.000 g/10 min.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en donde la composición de polipropileno está exenta de compuestos ftálicos, así como de sus respectivos productos de descomposición.

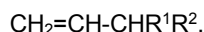
3. Composición de polipropileno según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición de polipropileno ha sido viscorreducida.

4. Composición de polipropileno según la reivindicación 3, en donde la composición de polipropileno y/o el homopolímero de propileno ha/han sido viscorreducido/s con una proporción de viscorreducción [MFR_2 final (230 °C/2,16 kg) / MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)] de entre 5 y 50, en donde el " MFR_2 final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) de la composición de polipropileno y/o del homopolímero de propileno después de la viscorreducción, y el " MFR_2 inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) de la composición de polipropileno y/o del homopolímero de propileno antes de la viscorreducción.

5. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno y/o el homopolímero de propileno tiene/tienen:

- a) unos eritro regio-defectos 2,1 iguales o por debajo de 0,4 % en moles determinados, mediante una espectroscopía de RMN ^{13}C , y/o
- b) una isotacticidad del pentad (mmmm) de más del 90,0 %, y/o
- c) un contenido soluble en frío de xileno (XCS), determinado según la norma ISO 16152 (25 °C) de al menos un 1,8 % en peso, y/o
- d) una temperatura de cristalización T_c de ≥ 110 °C.

6. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de nucleación polimérico es un compuesto de la fórmula:



en la que R^1 y R^2 forman conjuntamente un anillo de 5 o 6 miembros saturado, insaturado o aromático, que opcionalmente contiene sustituyentes, o representan independientemente un grupo alquilo, que comprende entre 1 y 4 átomos de carbono, mediante lo cual, en el caso de que R^1 y R^2 formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno de la fracción $-CHR^1R^2$ no está presente.

7. Composición de polipropileno según la reivindicación 6, en la que el agente de nucleación polimérico se selecciona entre un polímero de vinil cicloalcano, preferentemente un polímero de vinil ciclohexano (VCH), un polímero de vinil ciclopentano, un polímero de 3-metil-1-buteno y un polímero de vinil-2-metil ciclohexano.

8. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el homopolímero de propileno ha sido polimerizado en presencia de:

- a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende compuestos de un metal de transición (TC) del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un donante interno (ID), en donde dicho donante interno (ID) es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de un ácido no ftálico;
- b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
- c) opcionalmente un donante externo (ED).

9. Composición de polipropileno según la reivindicación 8, en la que:

- a) el donante interno (ID) se selecciona entre malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexen-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos, y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el

donante interno (ID) es un citraconato;

b) la proporción molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] es de entre 5 y 45.

10. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el homopolímero de propileno es producido en un proceso de polimerización, que comprende al menos un reactor (R1) o al menos dos reactores (R1) y (R2), mediante lo cual en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1) y posteriormente se transfiere al segundo reactor (R2), en el segundo reactor (R2) se produce una segunda fracción del homopolímero de propileno (H-PP2) en presencia de la primera fracción del homopolímero de propileno (H-PP1).

11. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de nucleación polimérico es introducido en el homopolímero de propileno (A) con la tecnología de la mezcla maestra, mediante lo cual el homopolímero de propileno (A) es mezclado mecánicamente con un polímero portador que contiene el agente de nucleación polimérico.

12. Composición de polipropileno según la reivindicación 11, en la que el polímero portador, que contiene el agente de nucleación polimérico, es obtenido mediante la preparación de un polímero de propileno, usando un catalizador de polimerización, obtenido mediante la polimerización de un catalizador de polimerización de Ziegler-Natta según la reivindicación 8 con un compuesto de vinilo de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CHR}^1\text{R}^2$ según la reivindicación 6.

13. Fibras extruidas por soplado de masa fundida, que tienen un diámetro promedio de no más de 5,0 μm , comprendiendo dichas fibras, comprendiendo preferentemente al menos, un 95,0 % en peso de una composición de polipropileno según se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12.

14. Red extruida por soplado de masa fundida, que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida según la reivindicación 13 y/o una composición de polipropileno según se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12.

15. Artículo, que comprende las fibras extruidas por soplado de masa fundida según la reivindicación 13 y/o una red extruida por soplado de masa fundida según la reivindicación 14, en donde dicho artículo se selecciona entre el grupo que consiste en un medio de filtración, pañales, compresas higiénicas, salvaslips, productos para la incontinencia en adultos, ropa protectora, máscaras respiradoras protectoras, paños quirúrgicos, batas quirúrgicas y ropa quirúrgica en general.

16. Uso de una composición de polipropileno según se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12 para la mejora en la relación entre la caída en la presión y el hidrocabezal de una red extruida por soplado de masa fundida a una permeabilidad al aire en el intervalo de entre 500 y 2.000 mm/s, en donde la mejora está definida por la inecuación (I):

$$(\text{PD-red}) / (\text{HH-red}) \leq 0,88 \quad (\text{I}),$$

en la que

(PD-red) es la caída en la presión (Pa), medida según la norma DIN ISO 9237, de una red extruida por soplado de masa fundida, que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$,

(HH-red) es el hidrocabezal (3ª caída, cm de H_2O), medido según el estándar de prueba WSP 80.6 (09), de una red extruida por soplado de masa fundida, que tiene un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$, y para la mejora de las propiedades termomecánicas de una red extruida por soplado de masa fundida en la dirección de la máquina (MD), y en la dirección transversal (TD).

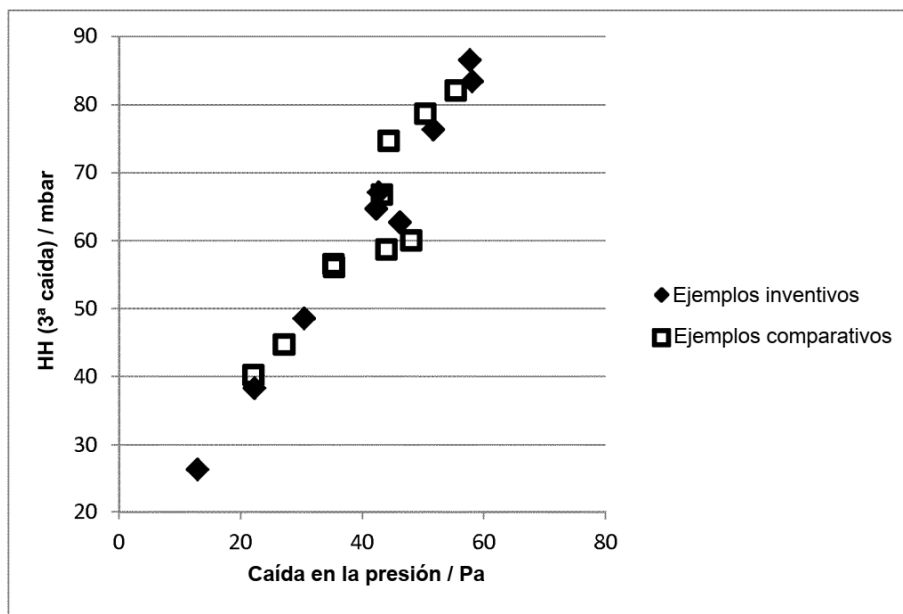


Figura 1: comportamiento de la red extruida por soplado de masa fundida con respecto a la relación entre la caída de presión y el hidrocabezal a un peso por unidad de área de $9,5 \pm 1,0 \text{ g/m}^2$

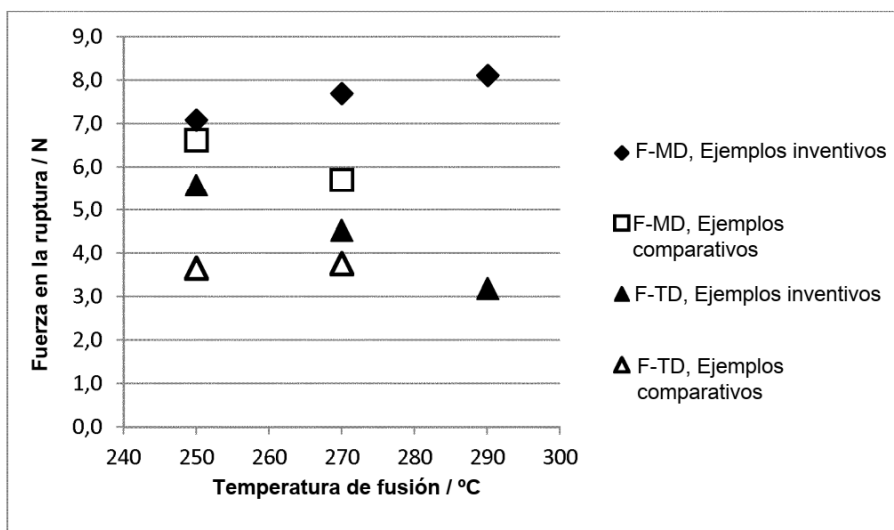


Figura 2: propiedades mecánicas de las redes