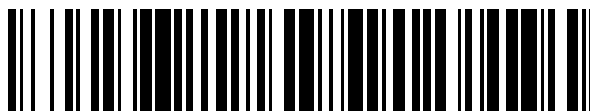


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 861**

51 Int. Cl.:

D04H 1/4291 (2012.01)
D04H 1/544 (2012.01)
D04H 1/56 (2006.01)
D04H 3/007 (2012.01)
D04H 3/16 (2006.01)
C08F 8/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2016** **E 16174131 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 3257988**

54 Título: **Bandas sopladas por fusión de alta calidad con propiedades de barrera mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2020

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

72 Inventor/es:
STEINER, LISA MARIA;
HUBNER, GERHARD;
WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
GRESTENBERGER, GEORG y
FIEBIG, JOACHIM

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 749 861 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

Bandas sopladas por fusión de alta calidad con propiedades de barrera mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a bandas sopladas por fusión de alta calidad que tienen propiedades de barrera mejoradas (3ª caída, cm de H₂O resp. mbar) y una ventana de proceso ampliada. Las bandas sopladas por fusión de la invención muestran una estructura de cadena específica.

Antecedentes

- 10 Una banda soplada por fusión, al ser una estructura no tejida que consiste en fibras sopladas por fusión, se fabrica generalmente mediante un proceso de una sola etapa en el que una resina termoplástica fundida se sopla con aire a alta velocidad proveniente de la punta de una boquilla de extrusora sobre una cinta transportadora o un tamiz de captación para formar una banda autoadhesiva de fibras finas.
- 15 La temperatura de procesamiento es uno de los factores que influyen en las propiedades finales del material textil. La temperatura de procesamiento "óptima" es aquella a la que se logran las propiedades ideales del material textil, tales como una pequeña cantidad de pasadas con buen tacto y altas propiedades de barrera, o buenas propiedades de filtración. La calidad de la banda está controlada por muchos factores, tales como la uniformidad de la distribución de las fibras en la corriente de aire y el ajuste de otras variables de fabricación, tales como la temperatura de procesamiento. Otro factor que controla la calidad del material textil es la combinación de propiedades del polipropileno. Varios defectos pueden ser el resultado de una mala selección de las propiedades físicas del polímero, tales como el estriado, la pelusilla y las pasadas. Las pasadas son cuentas de polipropileno de tamaño milimétrico en el material textil que afectan a la porosidad, a la uniformidad y al tacto (la textura) del material textil, y son una causa principal de un material textil de mala calidad.
- 20 La presencia de pasadas disminuye la cabeza hidrostática de la banda, que es una medida indirecta de la porosidad y es proporcional a la barrera a los líquidos del material textil.
- 25

- Las bandas sopladas por fusión se utilizan ampliamente en la industria de la higiene y la filtración, para las cuales las propiedades clave son las propiedades de barrera, es decir, la eficacia de la cabeza hidrostática (barrera contra líquidos/agua) y la eficacia de filtración (con partículas).
- 30

- Aunque se pueden emplear muchos tipos de polímeros para los materiales textiles y las fibras sopladas por fusión, el polipropileno es uno de los polímeros más comúnmente utilizado.
- 35 Los polipropilenos se producen utilizando catalizadores de metalloceno o catalizadores de Ziegler-Natta heterogéneos. En general, las resinas de PP comerciales hechas con catalizador de Ziegler-Natta tienen una amplia distribución de peso molecular (MWD) como resultado de la amplia distribución de sitios activos en el catalizador. La MWD es una característica difícil de controlar, especialmente cuando se utilizan catalizadores de Ziegler-Natta. Debido a que la MWD determina significativamente las propiedades y el rendimiento en el procesamiento, esta característica debe ser controlada. El control de la MWD del PP en reactores convencionales resulta difícil, puesto que requiere la adición de terminadores de cadena y de agentes de transferencia de cadena. Estas operaciones disminuyen la producción del reactor y, a menudo, no son económicas.
- 40

- Por lo tanto, como alternativa, este control se realiza mediante una operación post-reactor que se conoce comúnmente como degradación controlada de polipropileno (PP).
- 45

- La degradación controlada de PP es un procedimiento muy conocido en la ingeniería de procesamiento de polímeros y la industria de los plásticos. Su importancia se basa en el hecho de que, debido a la descomposición térmica y, como resultado, a la reducción de la longitud de la cadena de carbonos del PP, se pueden obtener diferentes productos con propiedades reológicas controladas. Por este motivo, estos productos se denominan polipropilenos de reología controlada (CR-PP).
- 50 En general, se ha llegado a la conclusión de que las resinas de CR-PP tienen un peso molecular más bajo, una MWD más estrecha y una viscosidad reducida en comparación con la resina base antes de la degradación.

- El proceso de degradación necesita lo que se denomina un "iniciador de radicales".
- 55 Esta es una sustancia química que, en determinadas circunstancias, promueve la formación de radicales libres que inducen la degradación de la cadena. Especialmente para las resinas de PP, los peróxidos han prevalecido como iniciadores de radicales libres; se han producido industrialmente resinas de CR-PP durante años utilizando procesos de extrusión reactiva que emplean peróxidos como iniciadores de radicales libres.

- 60 El uso de peróxidos presenta un inconveniente, ya que solo se dispone de una "ventana de temperatura de procesamiento" restringida debido a sus temperaturas de descomposición, que generalmente están por debajo de las temperaturas habituales de procesamiento de polímeros. Además, al utilizar peróxidos, se introduce un olor desfavorable en el producto final, lo que limita las posibilidades de uso de tales resinas de CR-PP.
- 65 Asimismo, se deben respetar estrictas normas de seguridad durante el almacenamiento, la manipulación y el procesamiento de los peróxidos. Una desventaja adicional de los peróxidos es la imposibilidad de formar compuestos en fusión libre de descomposición con polímeros.

A partir de la literatura, se conocen procesos de polimerización de radicales controlada (CRP), tales como la polimerización de radicales por transferencia atómica (ATRP) o la polimerización mediada por nitróxido (NMP), que se desarrollaron para preparar polímeros con estructura de cadena precisa. Estos se describen, por ejemplo, en muchas publicaciones, tales como en *Controlled Radical Polymerization Guide of the Company SigmaAldrich for 2012*, en *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 93-146 o en *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 455-567, etc. El documento US5443898A se refiere a un proceso para producir una banda no tejida, comprendiendo el proceso: formar una mezcla seca no uniforme de una poliolefina con un forma de polvo de un prodegradante en la que dicho prodegradante se dispersa en la poliolefina de modo que la concentración real de prodegradante en algunas porciones de la mezcla no uniforme es significativamente mayor que la concentración teórica de prodegradante basada en la concentración total de prodegradante distribuida por igual en toda la mezcla; calentar la mezcla no uniforme a una temperatura suficiente para provocar la degradación térmica sustancialmente inmediata de dicho prodegradante y, de este modo, proporcionar una poliolefina no uniformemente degradada que tiene una fracción cuyo peso molecular se ha reducido sustancialmente y una fracción cuyo peso molecular no se ha visto sustancialmente afectado en comparación con la poliolefina de partida; y soplar por fusión dicha poliolefina no uniformemente degradada. El documento US 2004/245171 A1 se refiere a un proceso para producir un elemento de filtro soplado por fusión a partir de polipropileno que comprende las siguientes acciones: antes de la extrusión de la misma en forma fundida, someter a la resina de polipropileno a degradación controlada para degradar la resina de polipropileno de modo que la resina resultante presente un índice de fluidez de aproximadamente 35 a aproximadamente 380, un peso molecular (Mp) de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 180.000 y una polidispersidad inferior a 5; y extruir la resina resultante para formar un elemento de filtro que tiene un volumen de vacío de aproximadamente 70 %. El documento US 3849241 A se refiere a un proceso para producir una estera no tejida soplada por fusión en la que una resina polimérica termoplástica formadora de fibras se extruye en forma fundida desde los orificios de una boquilla calentada a una corriente de gas inerte caliente que atenúa dicha resina fundida en fibras que forman una corriente de fibras y dichas fibras se recogen en un receptor en la trayectoria de dicha corriente de fibras para formar dicha estera no tejida, comprendiendo las mejoras: someter una resina polimérica termoplástica formadora de fibras que tiene una viscosidad intrínseca inicial de al menos 1,4 a degradación en presencia de un compuesto fuente de radicales libres antes de la extrusión desde dichos orificios de boquilla hasta que dicha resina tenga tanto una viscosidad intrínseca reducida de aproximadamente 0,6 a menos de 1,4 como una viscosidad aparente en dichos orificios de boquilla de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 poise. El documento US 2013/137329 A1 se refiere a una fibra soplada por fusión que tiene un diámetro promedio de no más de 5,0 μm , comprendiendo dicha fibra al menos 85 % en peso de un copolímero de propileno. El documento US 2012/123374 A1 se dirige a una composición no tejida soplada por fusión que tiene al menos una capa elástica, en la que la capa elástica comprende un polímero a base de propileno, teniendo el polímero a base de propileno: a. de aproximadamente 75 a aproximadamente 95 % en peso de propileno y de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 % en peso de etileno y/o una alfa-olefina C4-C12; b. una tacticidad de triada mayor de aproximadamente 90 %; c. un calor de fusión inferior a aproximadamente 75 J/g; y d. un MFR mayor de aproximadamente 25 g/10 min (230 °C, 2,16 kg), en la que el polímero a base de propileno ha sido tratado con un agente de viscorreducción de manera que el índice de fluidez del polímero a base de propileno después del tratamiento con el agente de viscorreducción es al menos 1,5 veces el índice de fluidez inicial del polímero antes del tratamiento. El documento US 6454980 B1 se refiere a un proceso de producción de una composición polimérica granulada o nodulizada por degradación selectiva, comprendiendo el proceso las etapas de formar la composición mediante la mezcla de unidades de homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno, unidades de injerto de vinilpolibutadieno, unidades de injerto adicionales e iniciadores de radicales de peróxido, siendo dichas unidades de injerto de vinilpolibutadieno y dichas unidades de injerto adicionales injertadas en dichos homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno, estando las unidades de injerto de vinilpolibutadieno en una cantidad dentro del intervalo de 0,1 a 10 % en peso del peso total de la composición, comprendiendo dichas unidades de injerto de vinilpolibutadieno al menos 20 % de estructuras 1,2, siendo las unidades de injerto adicionales seleccionadas de entre un grupo que consiste en polialquilenos, polímeros EPM y EPDM amorfos, y mezclas de los mismos, estando la cantidad de polialquilenos dentro del intervalo de 1 a 30 % en peso y la cantidad de polímeros EPM y EPDM amorfos dentro del intervalo de 5 a 65 % en peso del peso total de la composición; calentar las unidades mezcladas y granular las unidades mezcladas calentadas para formar la composición polimérica granulada o nodulizada, siendo los homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno seleccionados de entre un grupo que consiste en homopolímeros y copolímeros que tienen un índice isotáctico superior al 0,1 %, copolímeros que comprenden una o más alfa-olefinas que tienen 2-10 átomos de carbono, composiciones de polipropileno obtenidas mediante polimerización secuencial de propileno y su mezcla con uno de etileno, alfa-olefinas y etileno y alfa-olefinas; y combinaciones de copolímeros de propileno con EP(D)M. El documento EP 0287239 A1 se refiere a un proceso para la fabricación de pastillas de homopolímero de propileno o de un copolímero de propileno con al menos otra alfa-olefina, de acuerdo con el cual el homopolímero o el copolímero se somete a un tratamiento de degradación termomecánica en presencia de generador de radicales libres a fin de incrementar el índice de fusión del homopolímero o del copolímero y de obtener pastillas tratables no pegajosas.

En comparación con el proceso de polimerización de radicales convencional, los polímeros preparados a partir de tales procesos tienen una distribución de peso molecular más estrecha y un mejor control del grupo terminal de la cadena. Estas publicaciones no mencionan el uso de polímeros así producidos para bandas sopladas por fusión.

Además, hasta ahora, hay pocos ejemplos de aplicación de esta técnica a escala industrial, por ejemplo, hay ejemplos limitados sobre el uso de este tipo de radicales para iniciar el proceso de viscorreducción de polipropileno, de la creación de una estructura de cadena única y del uso de este tipo de materiales en la producción de productos con propiedades mejoradas.

5 Por lo tanto, aunque las bandas sopladas por fusión fabricadas a partir del denominado propileno de "reología controlada" (CR-PP), se conocen desde hace bastantes años en la técnica, todavía existe la necesidad de mejorar la calidad de la banda, mediante la ampliación de la ventana de proceso y de la mejora de las propiedades de barrera.

10 Sumario de las presentes invenciones

El hallazgo de la presente invención es proporcionar bandas sopladas por fusión basadas en un polipropileno que tiene una estructura de cadena específica, que se muestra en una estructura de desplazamiento químico específico en la región de 4,6 a 4,9 ppm de un espectro de ¹H RMN.

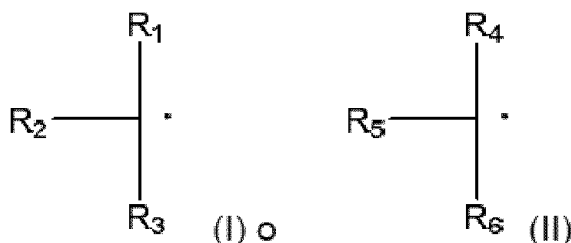
15 De manera adicional, el polipropileno, respectivamente la banda soplada por fusión, tiene un alto nivel de insaturación total.

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere, en un primer aspecto, a bandas sopladas por fusión que comprenden fibras sopladas por fusión hechas de al menos 80 % en peso de una composición de polipropileno que comprende

- (A) un homopolímero o copolímero de polipropileno con un contenido de comonomero de hasta 12,0 % en peso,
- (B) opcionalmente, un agente de nucleación polimérico,

25 en la que las bandas sopladas por fusión muestran una razón integral [Rv], que se define como la razón del valor integral que especifica el área bajo el pico con el desplazamiento químico a 4,77 ppm de un espectro de ¹H RMN con respecto al valor integral que especifica el área bajo el pico con el desplazamiento químico a 4,70 ppm del espectro de ¹H RMN, de 0,95 a 1,20, siendo determinado el espectro de ¹H RMN por espectroscopía de ¹H RMN en estado de solución, tal como se describe en la parte experimental,

30 en las que la composición de polipropileno ha sido preparada por viscorreducción con al menos un compuesto (C) capaz de descomponerse térmicamente en radicales libres basados en carbono de fórmula (I) o (II) mediante la rotura de al menos un enlace sencillo



35 pudiendo, en estas fórmulas, cada uno de

40 R1, R2 y R3, respectivamente R4, R5 y R6 seleccionarse independientemente de entre hidrógeno, hidrocarburos saturados o monoinsaturados, ramificados o cíclicos, sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal con 1 a 12 átomos de C, hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos con 5 a 12 átomos de C o grupos carboxilato COOX, siendo X un grupo alquilo C1-C6, por lo que al menos uno de R1, R2 y R3, respectivamente R4, R5 y R6, es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de C.

45 En otro aspecto, las bandas sopladas por fusión de la presente invención que comprenden las fibras sopladas por fusión hechas de al menos 80 % en peso de la composición de polipropileno viscorreducida tal como se definió anteriormente tienen una insaturación total, que se define como la suma de vinilideno terminal y vinilideno interno, de más de 28/100.000 átomos de C determinada por espectroscopía de ¹HRMN en estado de solución tal como se describe en la parte experimental.

50 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, la cantidad de compuesto(s) (C) que se añade(n) a la composición de polipropileno para la viscorreducción está en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso basándose en la composición de polipropileno.

55 Estas bandas sopladas por fusión, que muestran los desplazamientos químicos característicos con una razón integral específica [Rv] y un alto nivel de insaturación total, se pueden producir en una ventana de proceso amplia, es decir, de hasta 320 °C, están libres de pasadas y tienen propiedades de barrera mejoradas, es decir, mejores valores de cabeza hidrostática en comparación con las bandas sopladas por fusión basadas en materiales de

polipropileno que no muestran estos desplazamientos químicos con una razón integral específica y además tienen un nivel más bajo de insaturación total.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

5 La composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención comprende como componente (A) un homopolímero o copolímero de propileno y como componente opcional (B) un agente de nucleación polimérico.

Componente (A): polímero de polipropileno

10 Como componente (A) se utiliza un polímero de polipropileno. Los polímeros de polipropileno adecuados son los homopolímeros de polipropileno o los copolímeros de propileno aleatorios, incluyendo los terpolímeros de propileno.

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

20 La expresión "copolímero de propileno aleatorio, incluyendo terpolímero de propileno" se entiende preferiblemente como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de

(a) propileno

y

25 (b) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂.

30 Por lo tanto, el copolímero de propileno -o terpolímero de propileno de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno o terpolímero de propileno de acuerdo con la presente invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno o terpolímero de propileno de la presente invención comprende, aparte del propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno de acuerdo con la presente invención comprende unidades derivables solo de etileno y propileno.

35 El copolímero de propileno o terpolímero de propileno tiene un contenido de comonómero de hasta 12,0 % en peso, preferiblemente el contenido de comonómero del copolímero de propileno o terpolímero de propileno está en el intervalo de 1,0 a 10,0 % en peso.

40 Más preferiblemente, el copolímero de propileno es un copolímero de propileno y solo un comonómero tal como se definió anteriormente, por lo que el contenido de comonómero está en el intervalo de 1,0 a menos de 5,0 % en peso e, incluso más preferiblemente, en el intervalo de 1,5 a 4,0 % en peso.

45 Un requisito del polímero de polipropileno (respectivamente, de la composición) es un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 20 a 5.000 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 30 a 3.000 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 2.500 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 400 y 2.000 g/10 min.

50 Por lo tanto, el polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) tiene un peso molecular M_w (medido por GPC) por debajo de 180.000 g/mol, preferiblemente por debajo de 160.000 g/mol, más preferiblemente por debajo de 150.000 g/mol y más preferiblemente por debajo de 140.000 g/mol.

55 El polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) adecuado para la presente invención se puede producir mediante cualquier tecnología conocida que sea capaz de producir polímeros de polipropileno con el índice de fluidez MFR₂ (230/2,16 kg) requerido.

El polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) se produce por viscorreducción.

60 El índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente, de la composición) antes de la viscorreducción es mucho menor, tal como de 2 a 500 g/10 min, que después de la viscorreducción. Por ejemplo, el índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente, de la composición) antes de la viscorreducción es de 3 a 450 g/10 min, tal como de 5 a 400 g/10 min.

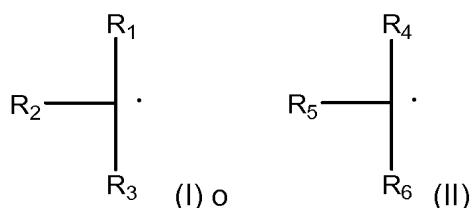
65 Preferiblemente, el polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) es viscorreducido con una razón de viscorreducción [MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)/MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)] de 5 a 50, en la que "MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente, de la composición) después de la viscorreducción y "MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)" es el MFR₂ (230 °C/2,16 kg) del polímero de polipropileno (respectivamente, de la composición) antes de la viscorreducción.

Más preferiblemente, el polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) es viscorreducido con una razón de viscorreducción [MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)/MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)] de 5 a 25. Aún más preferiblemente, el polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) es viscorreducido con una razón de viscorreducción [MFR₂ final (230 °C/2,16 kg)/MFR₂ inicial (230 °C/2,16 kg)] de 5 a 15.

5 Los dispositivos de mezcla preferidos adecuados para la viscorreducción son conocidos por los expertos en la materia y pueden seleccionarse, entre otros, de entre amasadoras continuas y discontinuas, extrusoras de doble husillo, corrotantes o contrarrotantes, extrusoras de un solo husillo con secciones de mezclado especiales y coamasadoras y similares.

10 La etapa de viscorreducción se realiza con al menos un compuesto (C) capaz de descomponerse térmicamente en radicales libres basados en carbono, mediante la rotura de al menos un enlace sencillo, tal como un enlace sencillo carbono-carbono o un enlace carbono-hidrógeno.

15 Los radicales libres basados en carbono tienen la fórmula (I) o (II)



En estas fórmulas cada uno de:

20 R₁, R₂ y R₃, respectivamente R₄, R₅ y R₆, puede seleccionarse independientemente de entre hidrógeno, hidrocarburos saturados o monoinsaturados, ramificados o cíclicos, sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal, con 1 a 12 átomos de C, hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos con 5 a 12 átomos de C o grupos carboxilato COOX, siendo X un grupo alquilo C₁-C₆,

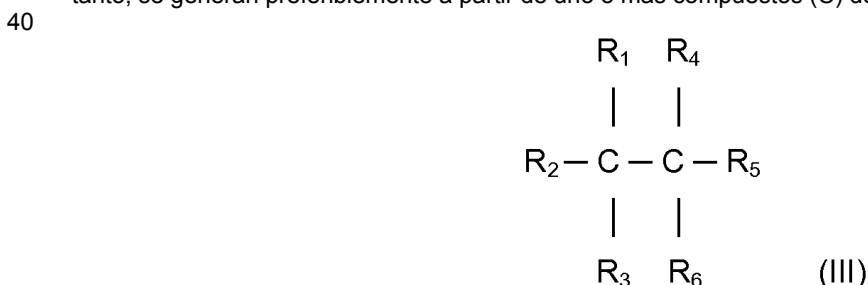
25 por lo que al menos uno de R₁, R₂ y R₃, respectivamente R₄, R₅ y R₆, es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de C.

Radicales libres basados en carbono de fórmula (I) o (II) adecuados se conocen, por ejemplo, de *Chemicals Reviews*, 2014, 114, p. 5013, Figura 1, radicales R1 a R61.

30 Preferiblemente, cada uno de R₁ y R₃, respectivamente R₄ y R₆, puede seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, sustituidos y no sustituidos, con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 5 a 12 átomos de C, y

35 R₂, respectivamente R₅, puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, sustituidos y no sustituidos, con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 5 a 12 átomos de C. Tal como se indicó anteriormente, al menos uno de los grupos R₁, R₂ o R₃, respectivamente R₄, R₅ y R₆, es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de C.

Los radicales libres basados en carbono de fórmula (I) o (II) que son adecuados en la presente invención, por lo tanto, se generan preferiblemente a partir de uno o más compuestos (C) de la fórmula (III)



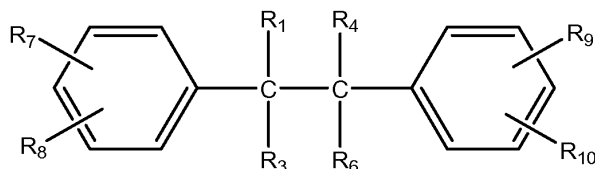
45 en la que cada uno de R₁, R₃, R₄ y R₆ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, sustituidos y no sustituidos, con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 5 a 12 átomos de C y

50 cada uno de R₂ y R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, sustituidos y no sustituidos, con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 5 a 12 átomos de C y en la que al menos uno de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de C.

El compuesto (C) de fórmula (III) puede tener una estructura simétrica, así como una estructura asimétrica.

Más preferiblemente, cada uno de R₂ y R₅ se selecciona independientemente de entre un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de C y aún más preferiblemente del grupo que consiste en grupos arilo sustituidos y no sustituidos con 6 a 10 átomos de C y cada uno de R₁, R₃, R₄ y R₆ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo C₁₋₆.

Aún más preferiblemente, los compuestos (C) tienen la fórmula (IV)



en la que cada uno de R₇, R₈, R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente de un grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, grupos alquilo C₁₋₆, grupos alcoxi C₁₋₂, un grupo nitrilo y un átomo de halógeno, y en la que cada uno de R₁, R₃, R₄ y R₆ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo C₁₋₆.

En una realización aún más preferida, dicho compuesto (C) se selecciona del grupo que consiste en 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 2,3-dipropil-2,3-difenilbutano, 2,3-dibutil-2,3-difenilbutano, 2,3-dihexil-2,3-difenilbutano, 2-metil-3-etil-2,3-difenilbutano, 2-metil-2,3-difenilbutano, 2,3-difenilbutano, 2,3-dimetil-2,3-di-(p-metoxifenil)-butano, 2,3-dimetil-2,3-di-(p-metilfenil)-butano, 2,3-dimetil-2-metilfenil-3-(p-2'3'-dimetil-3'-metilfenil-butil)-fenil-butano, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 3,4-dietil-3,4-difenilhexano, 3,4-dipropil-3,4-difenilhexano, 4,5-dipropil-4,5-difeniloctano, 2,3-diisobutil-2,3-difenilbutano, 3,4-diisobutil-3,4-5-difenilhexano, 2,3-dimetil-2,3-di-p(t-butil)-fenil-butano, 5,6-dimetil-5,6-difenildecano, 6,7-dimetil-6,7-difenildodecano, 7,8-dimetil-7,8-di(metoxifenil)-tetra-decano, 2,3-dietil-2,3-difenilbutano, 2,3-dimetil-2,3-di(p-clorofenil)butano, 2,3-dimetil-2,3-di(p-yodofenil)butano y 2,3-dimetil-2,3-di(p-nitrofenil)butano.

Más preferiblemente, el compuesto (C) se selecciona del grupo que consiste en 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano y 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano.

De acuerdo con la presente invención, se añade al menos uno de los compuestos (C) descritos anteriormente para la viscorreducción del PP. Por lo tanto, también es posible añadir dos o más de los compuestos (C) descritos anteriormente.

La cantidad de al menos un compuesto (C) que se añade al polímero de polipropileno está en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso de la composición de polipropileno, preferiblemente de 0,05 a 5,0 % en peso, más preferiblemente de 0,08 a 2,5 % en peso.

Por lo general, la viscorreducción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que, en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la viscorreducción, las cadenas de masa molar más altas del producto de partida se rompen estadísticamente con mayor frecuencia que las moléculas de masa molar más baja, lo que resulta, tal como se indicó anteriormente, en una disminución general del peso molecular promedio y en un aumento del índice de fluidez.

Después de la viscorreducción, el polímero de polipropileno (respectivamente, la composición) de acuerdo con la presente invención está preferiblemente en forma de pastillas o gránulos.

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

Homopolímero de propileno Ad

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

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

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

El homopolímero de propileno adecuado para la composición de la presente invención no tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente por debajo de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente por debajo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
10

En una realización preferida, el homopolímero de propileno adecuado para la composición de la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.
15

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

Además, se prefiere que el homopolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización T_c medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) igual o superior a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Preferiblemente, el homopolímero de propileno se obtiene polimerizando propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta tal como se define a continuación. Más preferiblemente, el homopolímero de propileno de acuerdo con la presente invención se obtiene mediante un proceso tal como se define en detalle a continuación utilizando el catalizador de Ziegler-Natta.
25

De manera adicional, el homopolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular (MWD) > 2 , tal como en el intervalo de 2,1 a 10, preferiblemente de 2,5 a 9, más preferiblemente de 2,8 a 8,0.
30

Copolímero de propileno o terpolímero de propileno Ad

El copolímero de propileno o terpolímero de propileno adecuado de acuerdo con la presente invención es preferiblemente monofásico. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno o terpolímero de propileno no contenga (co)polímeros elastoméricos que forman inclusiones como segunda fase para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contiene (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría, en cambio, heterofásico y no forma parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA, la presencia de una estructura de múltiples fases se puede identificar mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.
35
40

Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno o terpolímero de propileno de acuerdo con la presente invención no tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente por debajo de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente por debajo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
45

Por otro lado, en una realización preferida, el copolímero de propileno o terpolímero de propileno de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -12 a $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de -10 a $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$.
50

Además, el copolímero de propileno o terpolímero de propileno tiene una temperatura de fusión principal, es decir, una temperatura de fusión que representa más del 50 % de la entalpía de fusión, de al menos $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de 127 a $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, aún más preferiblemente en el intervalo de 130 a $152\text{ }^{\circ}\text{C}$.
55

Además, se prefiere que el copolímero de propileno o terpolímero de propileno tenga una temperatura de cristalización de al menos $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente en el intervalo de 110 a $128\text{ }^{\circ}\text{C}$, aún más preferiblemente en el intervalo de 112 a $126\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal como en el intervalo de 114 a $124\text{ }^{\circ}\text{C}$.
60

Preferiblemente, el copolímero de propileno o terpolímero de propileno tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 3,0 a 25,0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 4,5 a 20,0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 5,0 a 15,0 % en peso.
65

Preferiblemente, el copolímero de propileno o terpolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de más de 2,0, más preferentemente en el intervalo de 2,1 a 6,0, aún más preferentemente en el intervalo

de 2,5 a 5,5, tal como en el intervalo de 3,1 a 5,3.

En resumen, los polímeros de polipropileno adecuados tienen una temperatura de fusión de ≥ 125 °C a ≤ 170 °C y una distribución de peso molecular (MWD) $> 2,0$.

5 Preferiblemente, los polímeros de polipropileno de acuerdo con la presente invención son homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno, más preferentemente homopolímeros de propileno.

El polímero de polipropileno de acuerdo con la presente invención se produce preferiblemente en presencia de:

- 10 (a) un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, un compuesto de un metal (MC) del Grupo 2 y un donador interno (ID),
 (b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y
 (c) opcionalmente un donador externo (ED).

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

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

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

La expresión "sistema de polimerización secuencial" indica que el polímero de polipropileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el sistema de polimerización para polimerización secuencial comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) y, de manera opcional, un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" indicará 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. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

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

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

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

45 En el estado de la técnica se conocen procesos de polimerización secuencial adecuados.

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

Otro proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado es el proceso Spheripol® de Basell.

55 Forma parte del conocimiento de los expertos en la materia la selección de las condiciones de polimerización de una manera que produzca las propiedades deseadas del polímero de polipropileno.

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

60 En el proceso descrito anteriormente, se aplica un catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) para la preparación del polímero de polipropileno. Este catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede ser cualquier catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) estereoespecífico para la polimerización de propileno, que preferiblemente es capaz de catalizar la polimerización y la copolimerización de propileno y de comonómeros opcionales a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110 °C, en particular de 60 a 110 °C.

65 Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento que incluye un componente donador interno, que puede utilizarse a temperaturas de polimerización altas de 80 °C o más.

Tal catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (ZN-C) puede comprender un succinato, un diéter, un ftalato, etc., o mezclas de los mismos como donador interno (ID) y, por ejemplo, están disponibles comercialmente de LyondellBasell con el nombre comercial Avant ZN.

5 Ejemplos de la serie Avant ZN son Avant ZN 126 y Avant ZN 168. Avant ZN 126 es un catalizador de Ziegler-Natta con 3,5 % en peso de titanio y un compuesto de diéter como donador de electrones interno, que está disponible comercialmente de LyondellBasell. Avant ZN 168 es un catalizador de Ziegler-Natta con 2,6 % en peso de titanio y un compuesto de succinato como donador de electrones interno, que está disponible comercialmente de LyondellBasell.

10 Otro ejemplo de la serie Avant ZN es el catalizador ZN180M de LyondellBasell. Catalizadores adecuados adicionales se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 261027 y EP2610272.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se utiliza preferiblemente en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y, de manera opcional, donadores externos.

15 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización, preferiblemente está presente un donador externo (ED). Los donadores externos (ED) adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y combinaciones de estos. Se prefiere especialmente utilizar un silano. Más preferiblemente, se utilizan silanos de fórmula general:



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



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

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

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

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

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

50 Preferiblemente, la razón entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la razón entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben seleccionarse cuidadosamente.

Por consiguiente,

55 (a) la razón molar del cocatalizador (Co) con respecto al donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferiblemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferiblemente está en el intervalo de 5 a 25; y, de manera opcional

60 (b) la razón molar del cocatalizador (Co) con respecto al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferiblemente está en el intervalo de 100 a 350, aún más preferiblemente está en el intervalo de 120 a 300.

Componente (B): agente de nucleación polimérico

65 Como componente (B) opcional se puede utilizar un agente de nucleación polimérico, preferiblemente un polímero de compuesto de vinilo, más preferiblemente un agente de nucleación polimérico obtenible por polimerización de

monómeros de vinilcicloalcano o monómeros de vinilalcano.

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



en la que R¹¹ y R¹² juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, que opcionalmente contiene sustituyentes, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, por lo que, en el caso de que R¹¹ y R¹² formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno del resto -CHR¹R² no está presente.

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

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

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

25 Aún más preferiblemente, la cantidad del agente de nucleación es de no más de 500 ppm, preferiblemente es de 0,025 a 200 ppm, y más preferiblemente es de 0,1 a 200 ppm, más preferiblemente es de 0,3 a 200 ppm, más preferiblemente es de 0,3 a 100 ppm, basándose en el peso total de la composición de polipropileno (el 100 % en peso).

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

35 El agente de nucleación puede introducirse en el polímero de polipropileno (A), por ejemplo, durante el proceso de polimerización del polímero de polipropileno (A) o puede incorporarse al polímero de polipropileno (A) mediante mezcla mecánica con un polímero nucleado, que contiene el agente de nucleación polimérico (la denominada tecnología de lote maestro) o mediante mezcla mecánica del polímero de polipropileno (A) con el agente de nucleación como tal.

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

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

50 El ajuste de la viscosidad de la mezcla puede realizarse o bien antes o bien 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, la viscosidad se puede ajustar mediante la adición de una sustancia altamente viscosa. Dicha sustancia altamente viscosa puede ser una "cera", tal como un aceite o una mezcla de un aceite con una sustancia sólida o altamente viscosa (aceite-grasa). La viscosidad de una sustancia viscosa de este tipo es habitualmente de 1.000 a 15.000 cP a temperatura ambiente. La ventaja de utilizar cera es que se mejora el almacenamiento y la alimentación del catalizador en el proceso. Puesto que no son necesarios lavado, secado, tamizado y transferencia, se mantiene la actividad del catalizador.

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

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

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

- 5 Además, el tiempo de reacción de la modificación del catalizador por polimerización de un compuesto de vinilo debe ser suficiente para permitir la reacción completa del monómero de vinilo, es decir, la polimerización continúa hasta que la cantidad de compuestos de vinilo sin reaccionar en la mezcla de reacción (incluyendo el medio de polimerización y los reactantes) es inferior al 0,5 % en peso, en particular inferior a 2.000 ppm en peso (mostrado mediante análisis). Por lo tanto, cuando el catalizador prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente 0,1
- 10 % en peso de compuesto de vinilo, el contenido final de compuesto de vinilo en el polipropileno estará por debajo del límite de determinación utilizando el método de GC-EM ($< 0,01$ ppm en peso). Generalmente, cuando se opera a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferiblemente el tiempo de polimerización es de al menos 1 hora y en particular de al menos 5 horas. Se pueden utilizar tiempos de polimerización incluso en el intervalo de 6 a 50 horas. La modificación puede realizarse a temperaturas de 10 a 70
- 15 °C, preferiblemente de 35 a 65 °C.

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

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

- En otra realización, el agente de nucleación polimérico se añade mediante la denominada tecnología de lote maestro, en la que un polímero ya nucleado, preferiblemente un homopolímero de propileno, que contiene el agente de nucleación polimérico (lote maestro) se combina con el polímero de polipropileno (A).
- 25

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

- 30 La expresión "sistema de polimerización secuencial" indica que el homopolímero de propileno se produce en al menos dos reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) y, de manera opcional, un tercer reactor de polimerización (R3). La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por lo tanto, en caso de que el proceso consista en dos reactores de polimerización, esta
- 35 definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

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

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

- 45 Tal como se describió anteriormente, el polímero portador es preferiblemente un homopolímero de propileno, producido con un sistema de catalizador tal como se describió anteriormente para el componente (A) y que tiene un MFR_2 (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de 1,0 a 800 g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 500 g/10 min, más preferiblemente de 2,0 a 200 g/10 min y más preferiblemente de 2,5 a 150 g/10 min.

- 50 Más preferiblemente, el polímero portador es un homopolímero de propileno isotáctico que tiene un punto de fusión muy similar al homopolímero de propileno definido anteriormente como componente (A). Por lo tanto, el polímero portador tiene una temperatura de fusión T_m medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de igual a o más de 150 °C, es decir, de igual a o más de 150 a 168 °C, más preferiblemente de al menos 155 °C, es decir, en el intervalo de 155 a 166 °C.
- 55

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

60 **Composición de polipropileno**

La composición de polipropileno de la invención comprende el polímero de polipropileno definido anteriormente como componente (A) y, de manera opcional, el agente de nucleación polimérico definido anteriormente como componente (B).

65

Preferiblemente, la composición de polipropileno de la invención comprende como polímero de polipropileno (A) un

homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, más preferiblemente un homopolímero de propileno, tal como se describió anteriormente.

5 Los valores relativos al índice de fluidez (MFR₂) y al contenido soluble en xileno frío (XCS), tal como se definió anteriormente para el polímero de polipropileno, pueden aplicarse igualmente para la composición de polipropileno. Lo mismo es cierto para la temperatura de fusión del polímero de polipropileno que también es igualmente aplicable para la composición de polipropileno.

10 La temperatura de cristalización de una composición de polipropileno nucleado es mayor que la temperatura de cristalización del polímero de polipropileno utilizado como componente (A), si el agente de nucleación polimérico se añade al polímero de polipropileno en forma de un lote maestro después del proceso de polimerización para producir el polímero de polipropileno.

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

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

30 En el caso de que el polímero de polipropileno comprenda otro agente de nucleación α distinto del agente de nucleación polimérico, tales agentes de nucleación α alternativos o complementarios se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butylbenzoato de aluminio, y
- 35 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(4,6,-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio o
- 40 hidrox-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
- (iv) mezclas de los mismos.

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

La presente composición de polipropileno se utiliza preferiblemente en forma de pastillas o gránulos para la preparación de las fibras sopladas por fusión y, subsiguientemente, de la banda soplada por fusión o el artículo de acuerdo con la invención.

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

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

60 Por lo tanto, puede estar presente un componente adicional en las fibras sopladas por fusión de acuerdo con la invención. Tal componente adicional es un polímero adicional, que preferiblemente también es un polímero a base de polipropileno.

Forma parte del conocimiento de un experto en la materia la selección de un polímero adicional adecuado de manera que las propiedades deseadas de las bandas sopladas por fusión no se vean afectadas negativamente.

65 La presente invención se dirige a bandas sopladas por fusión (MBW), hechas de estas fibras sopladas por fusión. Por consiguiente, la presente invención también se dirige a una banda soplada por fusión que comprende las fibras sopladas por fusión hechas de la composición de polipropileno tal como se definió anteriormente.

Además, la presente invención también se dirige a un artículo seleccionado del grupo que consiste en medios de filtración (filtro), pañales, toallas sanitarias, protectores diarios, productos para la incontinencia en adultos, ropa protectora, cortinas quirúrgicas, batas quirúrgicas y vestimenta quirúrgica en general, que comprende la banda
5
soplada por fusión (MBW) de acuerdo con la presente invención, preferiblemente en una cantidad de al menos 80,0 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos 95,0 % en peso, basándose en el peso total del artículo. En una realización de la presente invención, el artículo consiste en la banda soplada por fusión (MBW).

El peso por área unitaria de la banda soplada por fusión depende en gran medida del uso final, sin embargo, se
10
prefiere que la banda soplada por fusión tenga un peso por área unitaria de al menos 1 g/m², preferiblemente en el intervalo de 1 a 250 g/m².

En caso de que la banda soplada por fusión de acuerdo con la presente invención se produzca como una banda de
15
una sola capa (por ejemplo, para fines de filtración de aire), tiene un peso por área unitaria de al menos 1 g/m², más preferiblemente de al menos 4 g/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 7 a 250 g/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 8 a 200 g/m².

En el caso de que la banda soplada por fusión de acuerdo con la presente invención se produzca como una parte de
20
una construcción de múltiples capas como una banda SMS que comprende, preferiblemente que consiste en, una capa de banda no tejida hilada, una capa de banda soplada por fusión y otra capa de banda no tejida hilada (por ejemplo, para aplicación higiénica), la banda soplada por fusión tiene un peso por área unitaria de al menos 0,8 g/m², más preferiblemente de al menos 1 g/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 g/m², aún más preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 20 g/m². De manera alternativa, la construcción de múltiples capas también puede incluir una multiplicidad de capas de bandas sopladas por fusión y capas de bandas no tejidas hiladas, tales
25
como una construcción SSMMS.

La banda soplada por fusión de acuerdo con la invención, que es una construcción de banda de una sola capa o de
30
múltiples capas tal como se describió anteriormente, que contiene la banda soplada por fusión, puede combinarse además con otras capas, es decir, capas de policarbonato o similares, dependiendo del uso final deseado del artículo producido.

Las bandas sopladas por fusión de acuerdo con la presente invención tienen una cabeza hidrostática (3^a caída, cm
35
de H₂O resp. mbar), medida según el ensayo convencional WSP 80,6 (09), de una banda soplada por fusión (producida con una temperatura de fusión de 290 °C) que tiene un peso por área unitaria de 9,5 ± 1,0 g/m², de al menos 60 mbar, preferiblemente de al menos 70 mbar, y de una banda soplada por fusión (producida con una temperatura de fusión de 300 °C) que tiene un peso por área unitaria de 9,5 ± 1,0 g/m², de al menos 65 mbar, preferiblemente al menos 75 mbar.

De manera sorprendente, los inventores han descubierto que cuanto mayor es el nivel de insaturación total, mayor
40
es la cabeza hidrostática (3^a caída, cm de H₂O resp. mbar).

El uso de la composición de polipropileno descrita anteriormente para producir las bandas de acuerdo con la
45
invención permite el uso de una ventana de proceso mucho más amplia, en comparación con la composición de polipropileno de acuerdo con el estado de la técnica, por ejemplo, viscorreducida por peróxidos.

La ventana de proceso que se puede aplicar para la producción de bandas sopladas por fusión de acuerdo con la
50
invención es de 260 °C a 320 °C, preferiblemente de 270 °C a 320 °C y, más preferiblemente, de 280 °C a 310 °C.

Una ventaja adicional del hecho de que temperaturas de proceso de hasta 320 °C resulten adecuadas para producir
55
bandas sopladas por fusión de acuerdo con la invención, es que las temperaturas de proceso más altas reducen aún más la viscosidad, lo que proporciona la posibilidad de producir fibras más finas para mejorar aún más las propiedades de las bandas.

Las bandas sopladas por fusión de acuerdo con la presente invención se caracterizan, además, por una razón del
60
valor integral [Rv] que especifica el área bajo el pico con el desplazamiento químico a 4,77 ppm de un espectro de ¹H RMN con respecto al valor integral que especifica el área bajo el pico con el desplazamiento químico a 4,70 ppm del espectro de ¹H RMN, de 0,95 a 1,20, por lo que el espectro de ¹H RMN se determinó por espectroscopía de ¹H-RMN en estado de solución, tal como se describe en la parte experimental.

Las bandas sopladas por fusión que se producen a partir de una composición de polipropileno que son
65
viscorreducidas por peróxidos no muestran esta característica.

Además, se prefiere que las bandas sopladas por fusión de acuerdo con la presente invención se caractericen de
70
manera adicional por un nivel de insaturación total, que se define como la suma de vinilideno terminal y vinilideno interno, de más de 28/100.000 átomos de C (según se determina por espectroscopía de ¹H-RMN en estado de solución, tal como se describe en la parte experimental). Preferiblemente el nivel de insaturación total es de al menos 30/100.000 C, más preferiblemente de al menos 35/100.000 C y de hasta 80/100.000 C, preferiblemente de hasta 75/100.000 C y más preferiblemente de hasta 70/100.000 C.

La insaturación total significa la suma de los grupos [vinilideno terminal] y [vinilideno interno] en el polímero aislado en vinilideno terminal/100.000 átomos de carbono, respectivamente vinilideno interno/100.000 átomos de carbono, según se determina por espectroscopía de ^1H -RMN en estado de solución.

5 PARTE EXPERIMENTAL

A. Métodos de medición

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

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

15 Se usó espectroscopía de resonancia nuclear magnética (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de grupos insaturados presentes en los polímeros.

Se registraron espectros de ^1H -RMN cuantitativa en el estado de solución utilizando un espectrómetro Bruker Advance III 400 de RMN que funcionaba a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C utilizando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 250 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) utilizando aproximadamente 3 mg de Hostanox 03 (n.º CAS 32509-66-3) como estabilizante. Se empleó excitación de pulso único estándar utilizando un pulso de 30 grados, un retardo de relajación de 5 s y rotación de la muestra a 10 Hz. Se adquirió un total de 512 transitorios por espectro utilizando 4 barridos simulados. Esta configuración fue seleccionada principalmente por la elevada resolución necesaria para la cuantificación de la insaturación y la estabilidad de los grupos insaturados {re98, ka04, re00}. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente a TMS a 0,00 ppm utilizando la señal resultante del disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

30 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno terminales ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-R}$) y se cuantificó la cantidad utilizando la integral de uno de los dos protones de CH_2 terminales equivalentes (H_{t1} y H_{t2}) H_{t2} a 4,70 ppm considerando el número de sitios informadores por grupo funcional:

$$N_{\text{termv}} = I_{\text{H}_{t2}}$$

35 Cuando se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno internos ($\text{RC}(\text{=CH}_2)\text{-R}'$), entonces se cuantificó la cantidad utilizando la integral de los dos protones de CH_2 internos equivalentes H_i a 4,77 ppm y la resta de la integral de H_{t2} a 4,70 ppm (el segundo protón equivalente del vinilideno terminal H_{t1} también resuena a 4,77 ppm; compensación realizada por la resta de $I_{\text{H}_{t2}}$) considerando el número de sitios informadores por grupo funcional:

$$40 \quad N_{\text{intv}} = (I_{\text{H}_i} - I_{\text{H}_{t2}}) / 2$$

45 Cuando no se observaron visualmente las señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno internos ($\text{R-C}(\text{=CH}_2)\text{-R}'$), entonces estos grupos no fueron considerados y no se usó el parámetro N_{intv} .

El estabilizante Hostanox 03 se cuantificó utilizando la integral del multiplete de los protones aromáticos (A) a 6,92, 6,91, 6,69 y a 6,89 ppm y considerando el número de sitios informadores por molécula:

$$50 \quad H = IA / 4$$

55 Como es habitual en la cuantificación de la insaturación en poliolefinas, la cantidad de insaturación se determinó con respecto a los átomos de carbono totales, aunque se cuantificó mediante espectroscopía de ^1H RMN. Esto permite la comparación directa con otras cantidades de microestructura derivadas directamente de la espectroscopía de ^{13}C RMN.

La cantidad total de átomos de carbono se calculó a partir de la integral de la señal alifática en masa entre 2,60 y 0,00 ppm con compensación de las señales de metilo del estabilizante y de los átomos de carbono relacionados con la funcionalidad insaturada no incluida en esta región:

$$60 \quad N_{\text{Ctotal}} = (I_{\text{masa}} - 42 \cdot H) / 2 + 2 \cdot N_{\text{termv}} + 2 \cdot N_{\text{intv}}$$

El contenido de grupos insaturados (U) se calculó como el número de grupos insaturados en el polímero por cien mil carbonos en total (100kCHn):

$$U = 100000 \cdot N / N_{\text{Ctotal}}$$

La cantidad total de grupo insaturado se calculó como la suma de los grupos insaturados observados individuales y, por lo tanto, también se indicó con respecto a cien mil carbonos en total:

$$U_{\text{total}} = U_{\text{termv}} + U_{\text{intv}}$$

La razón (Rv) tanto de H_{t1} de grupo vinilideno terminal como de H_i de grupo vinilideno interno que resuena a 4,77 ppm con respecto a H_{t2} de grupo vinilideno terminal a 4,70 ppm se indica como la razón de las señales proporcionadas:

$$[Rv] = IH_{t1} H_i / IH_{t2}$$

Referencias

re98

L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 2308 - 2321

ka04

N. Kawahara, S. Kojoh, Y. Toda, A. Mizuno, N. Kashiwa, Polymer 45 (2004), 2883 - 2888

re00

L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100, 1253 - 1345

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

La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (soluble en xileno frío XCS, % en peso): la cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25 °C de acuerdo con 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 de calorimetría de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se realiza de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización (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 el caso de las bandas.

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

Se determinaron los promedios de peso molecular M_w, M_n y MWD por cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-99. Se utilizó un instrumento de GPC PolymerChar, equipado con un detector de infrarrojos (IR) con columnas 3 x Olexis y 1 x Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) como disolvente a 160 °C y a una velocidad de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2: 2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP utilizadas son las descritas de acuerdo con la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo la muestra de polímero para lograr una concentración de ~1 mg/ml (a 160 °C) en TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP a temperatura máxima de 160 °C bajo agitación suave y continua en el inyector automático del instrumento de GPC. La MWD de la composición de polipropileno se determina sobre los gránulos del material, mientras que la MWD de la banda soplada por fusión se determina sobre una muestra de fibra de la banda, disolviéndose ambas de manera análoga.

Gramaje de la banda

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

Cabeza hidrostática

La cabeza hidrostática o la resistencia al agua, tal como se determina mediante una prueba de presión hidrostática, se determina de acuerdo con el ensayo convencional WSP (Worldwide Strategic Partners) WSP 80,6 (09) publicado

en diciembre de 2009. Esta norma de la industria se basa a su vez en la norma ISO 811:1981 y utiliza muestras de 100 cm² a 23 °C con agua purificada como líquido de prueba y una velocidad de aumento de la presión del agua de 10 cm/min. Una altura de la columna de H₂O de X cm en esta prueba corresponde a una diferencia de presión de X mbar.

5

Permeabilidad al aire

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

10

B. Ejemplos

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para el homopolímero de propileno de los ejemplos de la invención (IE-1) y (IE-2) fue el Avant ZN180M comercial de LyondellBasell. El catalizador se usó junto con el donador C.

15

La razón aluminio/donador, la razón aluminio/titanio y las condiciones de polimerización se indican en las tablas 1 y 2.

20

La polimerización se realizó en una planta piloto de polipropileno (PP).

Tabla 1: Preparación del homopolímero de propileno de IE-1

		IE-1
TEAL/Ti	[mol/mol]	170
TEAL/donador	[mol/mol]	10
Alimentación de catalizador	[g/h]	1,4
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,7
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	5.500
MFR ₂	[g/10min]	86
XCS	[% en peso]	2,5
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	3,8
Cantidad	[% en peso]	62
GPR1		
Tiempo	[h]	2,4
Temperatura	[°C]	75
GPR1		
Presión	[kPa]	2131
MFR ₂	[g/10min]	90
XCS	[% en peso]	2,4
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	58
Cantidad	[% en peso]	38

El homopolímero de propileno se compuso utilizando una extrusora de doble husillo corrotante a 200-230 °C con 1700 ppm de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (Pergasafe®, comercializado por Pergan GmbH), 400 ppm de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) y 1.000 ppm de Irganox 1010 suministrado por BASF AG, Alemania (tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritol, n.º CAS 6683-19-8).

25

Tabla 2: Preparación del homopolímero de propileno de IE2:

		IE-2
TEAL/Ti	[mol/mol]	170
TEAL/donador	[mol/mol]	10
Alimentación de catalizador	[g/h]	1,4
Bucle (H-PP1)		
Tiempo	[h]	0,7
Temperatura	[°C]	70
Presión	[kPa]	5.500
MFR ₂	[g/10min]	25
XCS	[% en peso]	2,3
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	2,2
Cantidad	[% en peso]	60
GPR1		
Tiempo	[h]	2,6

30

(continuación)

		IE-2
Temperatura	[°C]	75
Presión	[kPa]	2131
MFR ₂	[g/10min]	21
XCS	[% en peso]	2,1
Razón H ₂ /C3	[mol/kmol]	18,5
Cantidad	[% en peso]	40

El homopolímero de propileno se compuso utilizando una extrusora de doble husillo corrotante a 200-230 °C con 2.200 ppm de 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano (Pergasafe®, comercializado por Pergan GmbH), 400 ppm de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) y 1.000 ppm de Irganox 1010 suministrado por BASF AG, Alemania (tetrakis(3-(3', 5'-di-tert.butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrol, n.º CAS 6683-19-8).

Para el ejemplo comparativo (CE-1) se usó el homopolímero de propileno comercial Borflow™ HL512FB (comercializado por Borealis) basado en un catalizador de tipo Ziegler-Natta que tiene un MFR₂ de 1200 g/10 min y que se produjo en un proceso de viscorreducción.

Las composiciones de polipropileno de IE1, IE2 y CE1 se convirtieron en bandas sopladas por fusión en una línea Reicofil MB250 utilizando una hilera con 470 orificios de 0,4 mm de diámetro de salida y 35 orificios por pulgada. Las bandas se produjeron a diferentes temperaturas de fusión, rendimientos totales, DCD (distancia de la matriz al colector) y volúmenes de aire.

Las condiciones de procesamiento y las propiedades de las bandas sopladas por fusión se indican en las tablas 3 y 4.

Tabla 3: Condiciones de procesamiento para la producción de las bandas sopladas por fusión

Ejemplo	Temperatura de fusión °C	DCD mm	Volumen de aire m ³ /h	Rendimiento kg/h.m	Peso de la banda g/m ²
IE1-1	290	200	250	10	10,1
IE1-2	300	200	200	10	9,7
IE1-3	300	500	230	10	10,0
IE1-4	310	200	120	10	8,4
IE1-5	310	200	220	30	10,6
IE2-1	290	200	320	10	9,7
IE2-2	300	200	230	10	10,4
IE2-3	320	200	160	10	8,2
CE1-1	250	200	360	10	9,5
CE1-2	260	200	320	10	9,5
CE1-3	260	200	400	30	9,8

Tabla 4: Propiedades de las bandas sopladas por fusión

Ejemplo	Permeabilidad al aire mm/s	Cabeza hidrostática (3ª caída) cm de H ₂ O*	Desplazamiento 1 4,77 ppm	Desplazamiento 2 4,70 ppm	Razón Rv	Uttotal /100.000 C
IE1-1	785	92	100	99,0	1,01	31
IE1-2	680	102	100	103,7	0,96	38
IE1-3	805	79	100	103,1	0,97	40
IE1-4	370	131	100	103,3	0,97	46
IE1-5	1050	58	100	104,2	0,96	37
IE2-1	810	72	100	97,3	1,03	38
IE2-2	740	89	100	101,3	0,99	51
IE2-3	490	130	100	99,1	1,01	64
CE1-2	1060	71	100	70,5	1,42	25
CE1-1	905	21	100	56,1	1,78	26
CE1-3	1045	65	100	55,3	1,81	28

Se puede ver a partir de las anteriores tablas que cuanto mayor es el nivel de insaturación, mejores son las propiedades de barrera. (Véase también la Figura 1).

Se puede ver, además, que cuanto mayor es el nivel de insaturación, mayor temperatura de fusión se puede utilizar para preparar las bandas. (Véase la Figura 2).

La Figura 3 muestra los espectros de RMN de IE1-1 y de CE1-1.

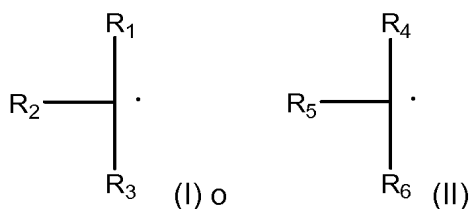
REIVINDICACIONES

1. Bandas sopladas por fusión que comprenden fibras sopladas por fusión hechas de al menos un 80 % en peso de una composición de polipropileno que comprende

- 5 (A) un homopolímero o un copolímero de polipropileno con un contenido de comonómero de hasta el 12,0 % en peso,
(B) opcionalmente, un agente de nucleación polimérico,

10 en donde las bandas sopladas por fusión muestran una razón integral [Rv], que se define como la razón del valor integral que especifica el área bajo el pico con el desplazamiento químico a 4,77 ppm de un espectro de ^1H RMN con respecto al valor integral que especifica el área bajo el pico con el desplazamiento químico a 4,70 ppm del espectro de ^1H RMN, de 0,95 a 1,20, habiéndose determinado el espectro de ^1H RMN por espectroscopía ^1H -RMN en estado de solución, tal como se describe en la parte experimental,

15 en donde la composición de polipropileno ha sido preparada por viscorreducción con al menos un compuesto (C) capaz de descomponerse térmicamente en radicales libres basados en carbono de fórmulas (I) o (II) mediante la rotura de al menos un enlace sencillo



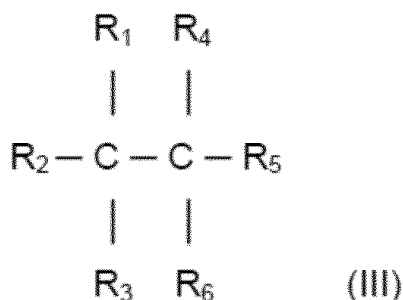
20 pudiendo, en estas fórmulas, cada uno de

25 R1, R2 y R3, respectivamente R4, R5 y R6, seleccionarse independientemente de entre hidrógeno, hidrocarburos saturados o monoinsaturados, ramificados o cíclicos, sustituidos o no sustituidos, de cadena lineal con 1 a 12 átomos de C, hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos con 5 a 12 átomos de C o grupos carboxilato COOX, siendo X un grupo alquilo C1-C6, por lo que al menos uno de R1, R2 y R3, respectivamente R4, R5 y R6, es un hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de carbono.

30 2. Bandas sopladas por fusión de acuerdo con la reivindicación 1, además **caracterizadas por** tener una insaturación total, que se define como la suma de vinilideno terminal y vinilideno interno, de más de 28/100.000 átomos de C determinada por espectroscopía de RMN de protones en estado líquido tal como se describe en la parte experimental.

35 3. Bandas sopladas por fusión de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la cantidad de compuesto(s) (C) que se añade(n) a la composición de polipropileno para la viscorreducción está en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso basado en la composición de polipropileno.

40 4. Bandas sopladas por fusión de acuerdo con la reivindicación 1, en las que los radicales libres basados en carbono de fórmulas (I) o (II) que son adecuados en la presente invención, por lo tanto, se generan preferiblemente a partir de uno o más compuestos (C) de la fórmula (III)



45 en la que cada uno de R1, R3, R4 y R6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, sustituidos y no sustituidos, con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 5 a 12 átomos de C y cada uno de R2 y R5 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos, sustituidos y no sustituidos, con 1 a 12 átomos de C e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos con 5 a 12 átomos de C y en donde al menos uno de R1, R2, R3, R4, R5 y R6 es un

50

hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con 5 a 12 átomos de C.

5. Artículo que comprende la banda soplada por fusión de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en donde dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en medios de filtración, pañales, toallas sanitarias, protegeslips, productos para la incontinencia en adultos, ropa protectora, máscaras de protección respiratoria, cortinas quirúrgicas, batas quirúrgicas y vestimenta quirúrgica en general.

Figura 1:

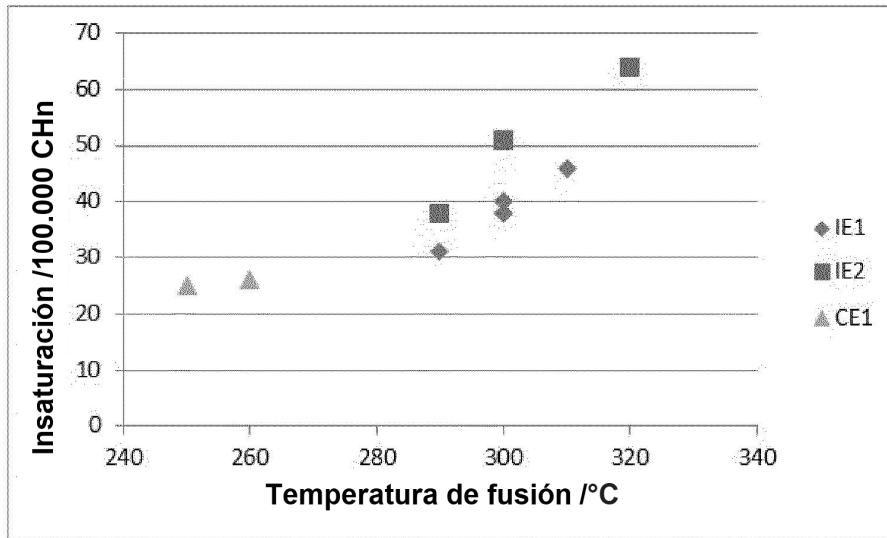


Figura 2:

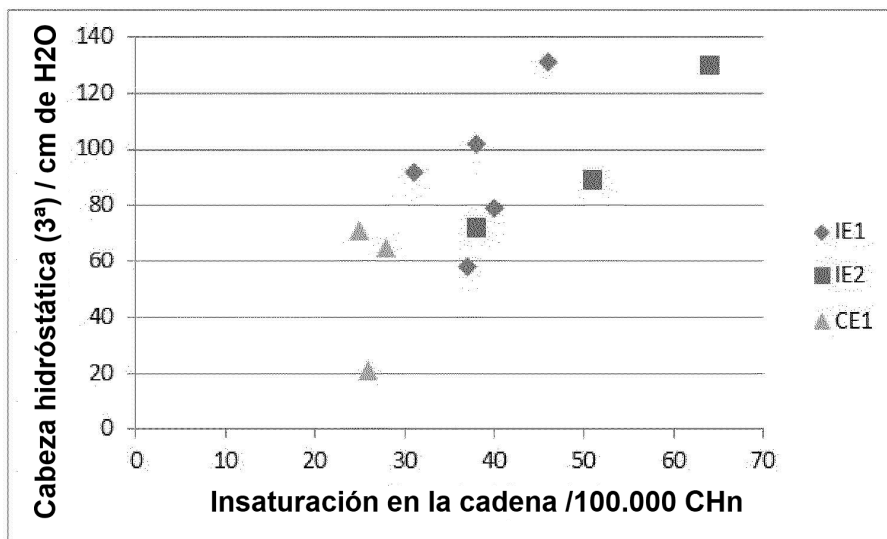


Figura 3:

