

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 142**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2011 PCT/EP2011/000255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141070**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011 E 11701357 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2569340**

54 Título: **Composición de polipropileno adecuada para recubrimiento por extrusión**

30 Prioridad:

11.05.2010 EP 10004990

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

21.04.2020

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**KLIMKE, KATJA;
YLI-PELTOLA, JUHA;
PACHNER, ELKE;
TRAN, ANH TUAN;
BRAUN, HERMANN;
FILIFE, SUSANA y
TRAN, ANH TUAN**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 755 142 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

Composición de polipropileno adecuada para recubrimiento por extrusión

5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno adecuada para recubrimiento por extrusión, a un procedimiento para la disposición de dichas composiciones de polipropileno y a artículos recubiertos por extrusión y a un procedimiento para producir los mismos.

10 En general, el recubrimiento por extrusión de sustratos, tales como papel, cartón, tejidos y láminas metálicas con una capa delgada de plástico se realiza a gran escala. La composición de recubrimiento se extruye en una primera etapa, mediante la cual el flujo de material polimérico fundido pasa a través de una hilera plana para obtener una película que tiene un grosor de algunas micras. En la segunda etapa, es decir, la etapa de recubrimiento, la película se coloca sobre un soporte y se hace pasar sobre un cilindro de enfriamiento. Después del enfriamiento, el polímero se adhiere a su soporte.

15 El polietileno de baja densidad (LDPE) se utiliza a menudo en el recubrimiento por extrusión debido a la facilidad en el procesamiento, aunque la rigidez, las propiedades de barrera y la resistencia a la temperatura del LDPE no son satisfactorias. El polipropileno es atractivo debido a las ventajas en cuanto a la tolerancia al calor y la transparencia. Sin embargo, el polipropileno sufre de una mala capacidad de procesamiento, tal como un estrechamiento elevado y una baja velocidad máxima de recubrimiento. Las propiedades de procesamiento limitadas del polipropileno se pueden minimizar, de manera parcial, mediante un polipropileno de resistencia en estado fundido elevada que se caracteriza por ramificaciones en la cadena principal del polímero lineal. Esto puede conseguirse a través de un tratamiento post-reactor, a través de copolimerización con dienos o a través de polimerización con catalizadores específicos.

20 El recubrimiento por extrusión a alta velocidad requiere de índices de fluidez relativos elevados MFR_2 de 15 g/10 min o superior. Dichos índices de fluidez habitualmente sólo se pueden obtener mediante reducción de la viscosidad ("visbreaking"), es decir, un tratamiento con peróxido en ausencia de dienos. Sin embargo, la reacción principal, es decir, la reacción de ramificación, causada por el tratamiento con peróxido que conduce a un mayor grado de ramificación, por desgracia siempre va acompañada de una escisión beta como reacción secundaria, es decir, una degradación significativa del polipropileno. Dicha degradación es responsable de la formación de geles, lo que limita la utilización de composiciones de polipropileno en aplicaciones con alta demanda, tal como en el área médica.

25 La Patente WO 2009/133016 da a conocer composiciones de adhesión de dos componentes adecuadas para un recubrimiento por extrusión que comprende una mezcla de polipropileno de resistencia en estado fundido elevada y un componente seleccionado de entre el grupo de (i) polipropileno modificado con anhídrido maleico (MAPP), (ii) cera de polipropileno modificada con anhídrido maleico, (iii) homopolímero de polipropileno modificado con índice de fluidez elevado o (iv) adhesivo fundido en caliente a base de etileno-acetato de vinilo. Esta composición permite el recubrimiento por extrusión solamente a velocidades de línea limitadas.

30 La Patente KR 681871B1 está dirigida a mezclas de copolímeros de polipropileno y polietileno de baja densidad para el recubrimiento por extrusión. Sin embargo, las características de índice de fluidez deseadas se obtienen mediante la adición de polietileno de baja densidad que conduce a una estabilidad térmica limitada.

35 La Patente WO 2008/100720 da a conocer una mezcla de polipropileno y polietileno de baja densidad para el recubrimiento por extrusión.

40 La Patente EP 1847555 da a conocer un polipropileno que tiene un índice de ramificación g' bajo que muestra un endurecimiento por deformación pronunciado a altas velocidades de deformación, es decir, cuanto más rápido se estira el material, mayor es el índice de endurecimiento por deformación (SHI) y, por lo tanto, más estable es el material. El material se origina a partir de ramificación de cadena larga en el reactor.

45 El polipropileno que tiene un comportamiento de endurecimiento por deformación se describe, por ejemplo, en la Patente EP 1 903 070 que da a conocer un polipropileno que tiene una resistencia en estado fundido elevada debido a un gran número de cadenas laterales (polipropileno ramificado), lo que conduce también a una rigidez relativamente elevada. La utilización del polipropileno específico sólo se describe para la hilera en lo que se refiere a polipropilenos heterofásicos.

50 La Patente EP 1 847 555 se refiere a homopolímeros y copolímeros de polipropileno con múltiples ramificaciones. El material muestra propiedades de fluidez en estado de fusión extensionales que conducen a una alta estabilidad en procedimientos de extrusión. La utilización del polipropileno específico sólo se describe para la hilera en un polipropileno heterofásico.

55 Los polipropilenos que comprenden una resina base que consiste en dos homopolímeros o copolímeros de polipropileno diferentes y un homopolímero o copolímero de etileno lineal de baja densidad se dan a conocer en la Patente EP 2 133 389, tienen una buena resistencia al calor y se pueden procesar con una mayor producción.

La Patente EP 1 892 264 se dirige a artículos que comprenden un sustrato que se recubre por extrusión con composiciones a base de polipropileno con múltiples ramificaciones.

5 Todavía existe la necesidad de composiciones de polímero de propileno alternativas o mejoradas adecuadas para recubrimiento por extrusión para una amplia variedad de sustratos que tengan una excelente capacidad de procesamiento, un bajo contenido en gel y sean capaces de soportar altas temperaturas. En particular, existe la necesidad de composiciones de polímero de propileno adecuadas para recubrimiento por extrusión sin la necesidad de adición de adyuvantes de procesamiento, tales como LDPE, o la utilización de materiales heterofásicos.

10 La presente invención se basa en el hallazgo de que el objetivo anterior puede conseguirse mediante un polipropileno que tiene ramificaciones de cadena larga de naturaleza homogénea y un grado elevado, que se refleja por un factor viscoelástico LAOS no lineal LAOS-NLF elevado, definido como

$$15 \quad LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

20 La presente invención da a conocer hasta ahora una composición de polipropileno que comprende una resina base de polipropileno, que es un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno aleatorio, y modificadores y/o aditivos en una cantidad de hasta el 4 % en peso, en la que la resina base de polipropileno tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133) de 8,0 a 24 g/10 min y un LAOS-NLF > 2,8 definido como

$$25 \quad LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

30 donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

y en la que la resina base de polipropileno es una resina monofásica,
y en la que la resina base de polipropileno tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF)

$$35 \quad SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

40 de 2,3 a 7,0 cuando se mide a una velocidad de formación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5; y en la que la resina base de polipropileno tiene una resistencia en estado fundido F30 de 4,6 cN o superior cuando se mide según el ensayo de Rheotens y la norma ISO 16790:2005 a 200 °C,

45 en la que $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ la viscosidad extensional uniaxial; y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de deformación.

La expresión "composición de polipropileno", utilizada en el presente documento, indica composiciones que consisten en resina base de polipropileno en el 96 % en peso y estabilizadores en una cantidad de hasta el 4 % en peso, con respecto a la composición total de polipropileno.

50 La expresión "resina base de polipropileno", tal como se utiliza en el presente documento, indica, además, homopolímeros de polipropileno y copolímeros de polipropileno aleatorios. Una "resina base de polipropileno" es una resina monofásica.

55 Una resina monofásica indica una resina que tiene sólo una Tg cuando se somete a DSC.

Un catalizador indica el compuesto organometálico que contiene el centro de reacción de la polimerización.

60 Un sistema catalizador indica la mezcla del catalizador, el cocatalizador opcional y el soporte opcional.

La reducción de la viscosidad ("visbreaking") indica someter una resina de polímero a tratamientos con peróxido en ausencia de una molécula bifuncionalmente insaturada, tal como un dieno

65 "Un polipropileno derivado de catalizador asimétrico" indica un polipropileno que ha sido producido en presencia de un catalizador asimétrico.

La resina base de polipropileno, según la presente invención, es un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno aleatorio.

5 Es preferente que la resina base de polipropileno sea un homopolímero.

10 Cuando la resina base de polipropileno es un copolímero de polipropileno aleatorio, el contenido de comonomero, de manera preferente, es inferior al 15 % molar, de manera más preferente, inferior al 10 % molar y, de la manera más preferente, inferior al 4 % molar. El comonomero o comonomeros se seleccionan, de manera preferente, entre el grupo de etileno y alfa olefinas, de manera más preferente, etileno y alfa olefinas C₄ a C₁₂, de la manera más preferente, etileno o buteno.

15 La composición de polipropileno, según la presente invención, consiste, de manera preferente, en la resina base de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133) de 8,0 a 24 g/10 min y un LAOS-NLF > 2,8 definido como

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

20 donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

25 en una cantidad del 96 % en peso, de manera más preferente, del 97 % en peso y, de la manera más preferente, del 98 % en peso, con respecto a la composición total de polipropileno.

30 La composición de polipropileno, según la presente invención, consiste, de manera preferente, en la resina base de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133) de 8,0 a 24 g/10 min y un LAOS-NLF > 2,8 definido como

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

35 donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

40 y modificadores y/o aditivos en una cantidad de hasta el 4 % en peso, de manera más preferente, de hasta el 3 % en peso y, de la manera más preferente, de hasta el 2 % en peso, con respecto al total de la composición de polipropileno.

45 De manera más preferente, los modificadores se seleccionan entre poli-1-buteno, poli-4-metilpenteno-1, así como cargas minerales, tales como talco o carbonato de calcio. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizadores, lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos y agentes espumantes. Estos modificadores y/o aditivos se pueden incluir durante el procedimiento de polimerización o después de la polimerización mediante mezclado en estado fundido. Sin embargo, es preferente que los modificadores no reduzcan la temperatura de fusión de la composición. Es particularmente preferente que la composición de polipropileno, según la presente invención, no contenga LDPE, reconocible por la ausencia de cualquier punto de fusión inferior a 135 °C en DSC.

50 Un procedimiento de caracterización muy sensible y, a la vez, sencillo que se utiliza habitualmente en la bibliografía científica es la cizalladura oscilatoria de gran amplitud (LAOS). En este procedimiento, se aplica una única frecuencia de excitación y se analiza la respuesta del par. La respuesta no lineal genera armónicos mecánicos más elevados a (3, 5, 7, ...). El análisis de transformada de Fourier permite la recuperación de las intensidades y fases. A medida que la intensidad de los armónicos más elevados disminuye rápidamente, lo que puede conducir a valores muy bajos del armónico 5º y superiores, la proporción de la

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

60 donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

proporciona la caracterización más fiable de la estructura del polímero.

65 Otra opción de caracterización de la estructura del polímero que es principalmente responsable de las ventajas de la presente invención, en particular la naturaleza de la ramificación de cadena larga, es el factor de endurecimiento por deformación que se define como

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

5 en el que $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de deformación. La determinación de la envoltura viscoelástica lineal en extensión $\eta_{LVE}^+(t)$ se basa en IRIS Rheo Hub 2008 que requiere el cálculo del espectro de tiempo de relajación discreto a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los detalles sobre el procedimiento se pueden encontrar en la parte experimental. El factor de endurecimiento por deformación refleja principalmente el grado de "dispersión" (heterogeneidad) de las ramificaciones con respecto a la cadena principal de polímero. En segundo lugar, el factor de endurecimiento por deformación también proporciona información sobre el grado de ramificación.

15 Aún otro procedimiento de caracterización de la estructura de polipropileno ramificado es la medición de Rheotens. El polipropileno ramificado muestra una resistencia en estado fundido más elevada con una cizalladura aplicada creciente sobre el polímero, tal como durante la extrusión en estado fundido. Esta propiedad es conocida como endurecimiento por deformación. En el ensayo de Rheotens, el comportamiento de endurecimiento por deformación de polímeros se analiza mediante el aparato de Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr. 2, 74711 Buchen, Alemania), en el que un hilo de masa fundida se alarga mediante estiramiento con una aceleración definida. Se registra la fuerza de arrastre F en dependencia de la velocidad de estiramiento v. El procedimiento del ensayo se realiza a una temperatura de 23 °C. Se proporcionan más detalles en la parte experimental.

25 La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, de manera preferente, una resina base de polipropileno que tiene un LAOS-NLF definido como

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

30 donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

35 de más de 2,8, de manera más preferente, de más de 3,0 y, de la manera más preferente, de más de 3,5.

Un LAOS-NLF mayor que 2,8 indica un alto grado de ramificación de cadena larga.

40 La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye una resina base de polipropileno que tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 2,3 a 7,0, de manera preferente, de 2,5 a 6,5, de manera más preferente, de 2,8 a 6,5 y, de la manera más preferente, de 3,3 a 5,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.

45 Además, la composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, de manera preferente, una resina base de polipropileno que tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) del 1,7 a 6,0, de manera más preferente, de 1,75 a 5,5 y, de la manera más preferente de 1,80 a 5,0, cuando se mide a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0.

50 Debe entenderse que los factores de endurecimiento por deformación (SHF) preferentes, tal como se han mencionado anteriormente, pueden estar presentes de forma individual, pero también pueden estar presentes combinados.

55 La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, además, una resina base de polipropileno que tiene una resistencia en estado fundido F30 de 4,6 cN o superior, de manera más preferente, de 9,0 cN o superior a 200 °C cuando se somete al ensayo de resistencia en estado fundido de Rheotens, tal como se ha descrito en la parte experimental. Habitualmente, la resistencia en estado fundido F30 no será superior a 20 cN.

60 La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una temperatura de fusión Tf en el intervalo de 135 °C a 165 °C, de manera más preferente de 140 °C a 162 °C y, de la manera más preferente, de 150 °C a 161 °C. Las temperaturas de fusión elevadas permiten la disposición de materiales capaces de soportar la esterilización por vapor. Se pueden conseguir temperaturas de fusión más elevadas con homopolímeros de polipropileno y una mayor cristalinidad.

65 La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, de manera preferente, una resina base de polipropileno que muestra una regioinversión 2-1 por encima del 0,1% molar cuando se mide mediante RMN de 13C, según la metodología descrita por J.C. Randall en "Polymer sequence determination ¹³C NMR method", Academic Press 1977. El contenido de regioinversiones se calcula basándose en las concentraciones relativas de las

secuencias de metileno S (alfa, beta) + S (beta, beta). Se proporcionan más detalles en la parte experimental. La regioinversión puede verse influenciada principalmente por la modificación del catalizador.

5 La composición de polipropileno, según la presente invención, incluye, de manera preferente, una resina base de polipropileno que se caracteriza por una resistencia en estado fundido F30 elevada en el ensayo de Rheotens, tal como se ha descrito anteriormente, y, a la vez, un índice de fluidez MFR₂ elevado. La resina base de polipropileno, hasta ahora, se caracteriza, de manera preferente, por un producto de resistencia en estado fundido F30 x MFR₂ (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133) de 130 cNg/10 min o superior, de manera más preferente, de 140 cNg/10 min o superior y, de la manera más preferente, de 145 cNg/10 min o superior. Por razones prácticas, el producto de la resistencia en estado fundido F30 y MFR₂, habitualmente, se limitará a aproximadamente 200 cNg/10 min.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de la composición de polipropileno, según la presente invención.

15 El procedimiento, según la presente invención, implica producir una resina base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C) de 1,0 a 6,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, en presencia de un catalizador asimétrico. La resina de base intermedia de polipropileno se mezcla, a continuación, con peróxido y un dieno a una temperatura de 20 °C a 90 °C, como mínimo, durante 2 minutos para formar un material premezclado. El material premezclado se somete, a continuación, a una mezcla en estado fundido en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180 °C a 300 °C.

Es esencial que todo el procedimiento no implique la reducción de la viscosidad, es decir, someter cualquier producto intermedio a un tratamiento con peróxido en ausencia de un dieno, tal como butadieno.

25 Los dienos adecuados son dienos conjugados o no conjugados, lineales o ramificados, que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Entre los dienos preferentes se incluyen isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-octadieno y butadieno. El dieno más preferente es butadieno.

30 La resina base intermedia de polipropileno se mezcla previamente con el dieno y peróxido en un dispositivo de mezcla en polvo, tal como un mezclador horizontal con agitador de paletas. La premezcla, de manera preferente, se lleva a cabo a una temperatura del polvo de polímero de 25 °C a 80 °C, de la manera más preferente, en el intervalo de 30 °C a 75 °C. El tiempo de residencia del polímero en la etapa de premezcla es, de manera preferente, de 5 a 30 minutos, de manera más preferente, de 8 a 20 minutos.

35 El material premezclado, a continuación, se mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor de 180 °C a 300 °C, de manera preferente, en un dispositivo de mezcla en estado fundido continuo, tal como una extrusora de husillo, una extrusora de doble husillo cogiratoria o una coamasadora.

40 La temperatura del tambor está, de manera preferente, en el intervalo de 200 °C a 280 °C. De manera más preferente, se mantiene un perfil específico de temperatura a lo largo del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido, que tiene una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la hilera, definiéndose todas las temperaturas como temperaturas del tambor y cumpliendo la siguiente relación: T1 < T3 < T2. La temperatura del tambor T1 está, de manera preferente, en el intervalo de 180 °C a 210 °C. La temperatura del tambor T2 (en la zona de amasado), de manera preferente, está en el intervalo de 280 °C a 300 °C. La temperatura del tambor T3 (en la zona de hilera), de manera preferente, está en el intervalo de 260 °C a 290 °C.

La velocidad del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido se ajusta, de manera preferente, a un intervalo de 150 a 800 rotaciones por minuto (rpm).

50 Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante se granula en un granulador bajo agua o después de la solidificación de uno o más hilos en un baño de agua en un granulador de hilos.

55 La presente invención se refiere, además, a una composición de polipropileno, según la reivindicación 1, en la que la resina base de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C) de 8,0 a 24 g/10 min se puede obtener mediante la producción de una resina base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C) de 1,0 a 6,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, en presencia de un catalizador de metaloceno asimétrico; la mezcla de la resina base intermedia de polipropileno con peróxido y un dieno a una temperatura de 20 °C a 90 °C, como mínimo, durante 2 minutos para formar un material premezclado; la mezcla en estado fundido del material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180 °C a 300 °C.

65 El dispositivo de mezcla en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de hilera, en el que se mantiene una temperatura inicial del tambor T1 en la zona de alimentación, se mantiene una temperatura del tambor T2 en la zona de amasado y se mantiene una temperatura del tambor T3 en la zona de la

hilera. Las temperaturas del tambor T1, T2 y T3 satisfacen la siguiente relación: $T1 < T3 < T2$.

Los dienos adecuados son dienos conjugados o no conjugados, lineales o ramificados, que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Entre los dienos preferentes se incluyen isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-octadieno y butadieno. El dieno más preferente es butadieno.

La composición de polipropileno, según la presente invención, de manera preferente, se puede obtener mediante la premezcla en presencia del 0,3 % al 1,0 % en peso de peróxido, de manera más preferente, en presencia del 0,4 % al 0,7 % en peso de peróxido. De manera incluso más preferente, la composición de polipropileno, según la presente invención, se puede obtener mediante la premezcla en presencia del 0,3 % al 1,0 % en peso, de la manera más preferente, del 0,4 % al 0,7 % en peso de carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (No. CAS 2372-21-6) que está disponible en el mercado como Trigonox® BPIC-C75 (Akzo Nobel, NL); solución al 75% en alcoholes minerales.

De manera aún más preferente, la composición de polipropileno se puede obtener mediante la premezcla en presencia de un dieno a una concentración del 0,3 % al 2,0% en peso, de la manera más preferente, la composición de polipropileno se puede obtener mediante la premezcla en presencia de butadieno a una concentración del 0,3 % al 2,0% en peso.

Debe entenderse que la adición del dieno y del peróxido se puede conseguir a la vez en la etapa de premezcla o puede dividirse en dos adiciones, una primera adición en la etapa de premezcla y una segunda adición en la etapa de mezcla en estado fundido. Es preferente la adición completa del dieno y del peróxido en la etapa de premezcla.

La resina base intermedia tiene, de manera preferente, una regioinversión 2-1 por encima del 0,1 % molar, de manera más preferente, por encima de 0,2 % molar y, de la manera más preferente, por encima del 0,3 % molar, cuando se mide mediante RMN de ^{13}C , según la metodología descrita por J.C. Randall en "Polymer sequence determination ^{13}C NMR method", Academic Press 1977. El contenido de regioinversiones se calcula basándose en las concentraciones relativas de las secuencias de metileno S (alfa, beta) + S (beta, beta). Se proporcionan más detalles en la parte experimental. La regioinversión puede verse influenciada principalmente por la modificación del catalizador.

La resina base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C) de 1,0 a 6,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, de manera preferente, se puede obtener mediante un sistema catalizador que comprende un catalizador de metaloceno asimétrico. Según una realización específica, el sistema catalizador tiene una porosidad de menos de 1,40 ml/g, de manera más preferente, de menos de 1,30 ml/g y, de la manera más preferente, de menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma DIN 66135 (N_2). En otra realización preferente, la porosidad está por debajo del límite de detección cuando se determina con el procedimiento aplicado según la norma DIN 66135.

El sistema catalizador puede comprender, además, un activador como cocatalizador, tal como se ha descrito en la Patente WO 03/051934, que se adjunta en el presente documento por referencia.

Un catalizador de metaloceno asimétrico, según la presente invención, es un catalizador que comprende, como mínimo, dos ligandos orgánicos que difieren en su estructura química.

Además, es preferente que el sistema catalizador tenga un área superficial de menos de 25 m^2/g , de manera aún más preferente, de menos de 20 m^2/g , de manera aún más preferente, de menos de 15 m^2/g , incluso menos de 10 m^2/g y, de la manera más preferente, de menos de 5 m^2/g . El área superficial, según la presente invención, se mide según la norma ISO 9277 (N_2).

En particular, es preferente que el sistema catalítico, según la presente invención, comprenda un catalizador asimétrico, es decir, un catalizador, tal como se define a continuación. En una realización específica, la porosidad del sistema catalizador no es detectable cuando se aplica el procedimiento según la norma DIN 66135 (N_2) y tiene un área superficial medida según la norma ISO 9277 (N_2) de menos de 5 m^2/g .

De manera preferente, el catalizador asimétrico utilizado comprende un compuesto organometálico de un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido.

El catalizador asimétrico es, de manera más preferente, de un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

M es un metal de transición del grupo 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido, cada X es, de forma independiente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , cada L es, de forma independiente, un ligando orgánico que se coordina a M, R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2 o 3,
n es 0 o 1,
q es 1, 2 o 3,

- 5 m + q es igual a la valencia del metal, y
con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" sean de estructura química diferente.

Dicho catalizador asimétrico es, de manera preferente, un catalizador de sitio único (SSC).

En una definición más preferente, cada "L" es, de forma independiente

- 10 (a) un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, sustituido o no sustituido, o un derivado monocondensado, bicondensado o multicondensado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, que contienen, de manera opcional, sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos de anillo de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC); o

- 15 (b) un ligando η^1 a η^4 o η^6 acíclico compuesto por átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede estar condensado con uno o dos, de manera preferente, dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/ contienen sustituyentes adicionales; o

- 20 (c) un ligando σ , η^1 a η^4 o η^6 monodentado, bidentado o multidentado, cíclico, compuesto por sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o multicíclicos, no sustituidos o sustituidos, seleccionados entre sistemas de anillos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados, y que contienen átomos de carbono en el anillo y, de manera opcional, uno o más heteroátomos seleccionados entre los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.

El término "ligando σ " se entiende en toda la descripción de la manera conocida, es decir, un grupo unido al metal en uno o más sitios mediante un enlace sigma. Un ligando aniónico monovalente preferente es un halógeno, en particular, cloro (Cl).

- 25 En una realización preferente, el catalizador asimétrico es, de manera preferente, un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



- 30 en la que

M es un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido, cada X es, de forma independiente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,

- 35 cada L es, de forma independiente, un ligando orgánico que se coordina a M, en el que el ligando orgánico es un ligando cíclico orgánico insaturado, de manera más preferente, un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, sustituido o no sustituido, o un derivado monocondensado, bicondensado o multicondensado de un cicloalquildieno, es decir, un ciclopentadieno, que contienen, de manera opcional, sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos de anillo de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

- 40 m es 2 o 3,
n es 0 o 1,
q es 1, 2 o 3,

m + q es igual a la valencia del metal, y

- 45 con la condición de que, como mínimo, dos ligandos "L" sean de estructura química diferente.

Según una realización preferente, dicho compuesto catalizador asimétrico (I) es un grupo de compuestos conocidos como metalocenos. Dichos metalocenos contienen, como mínimo, un ligando orgánico, en general, 1, 2 o 3, por ejemplo, 1 o 2, que está unido mediante η al metal, por ejemplo un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . De manera preferente, un metaloceno es un metal de transición de los grupos 4 a 6, de manera más preferente zirconio, que contiene, como mínimo, un ligando η^5 .

De manera preferente, el compuesto catalizador asimétrico tiene una fórmula (II):



- 55 en la que

M es Zr, Hf o Ti, de manera preferente, Zr

cada X es, de forma independiente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,

- 60 cada Cp es, de forma independiente, un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina a M,

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

m es 2,
n es 0 o 1, de manera más preferente 1,
q es 1, 2 o 3, de manera más preferente 2,

m + q es igual a la valencia del metal, y

- 65 como mínimo, un ligando de Cp, de manera preferente, los dos ligandos de Cp, se seleccionan de entre el grupo que

comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, con la condición de que en caso de que los dos ligandos de Cp se seleccionen entre el grupo que se ha indicado anteriormente, los dos ligandos de Cp deben diferir químicamente entre sí.

5 De manera preferente, el catalizador asimétrico es de fórmula (II) indicada anteriormente,
 en la que
 M es Zr
 cada X es Cl,
 10 n es 1, y
 q es 2.

De manera preferente, los dos ligandos de Cp tienen residuos diferentes para obtener una estructura asimétrica.

15 De manera preferente, los dos ligandos de Cp se seleccionan de entre el grupo que comprende anillo de ciclopentadienilo sustituido, anillo de indenilo sustituido, anillo tetrahidroindenilo sustituido y anillo de fluorenilo sustituido, en los que los ligandos de Cp difieren en los sustituyentes unidos a los anillos.

20 El uno o más sustituyentes opcionales unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo pueden seleccionarse, de forma independiente, entre un grupo que incluye halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀), cicloalquilo C₃-C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto del anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, -SiR³, -OSiR³, -SRⁿ, -PRⁿ₂ y -NRⁿ₂, en el que cada Rⁿ es, de forma independiente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ o arilo C₆-C₂₀.

25 De manera más preferente, los dos ligandos de Cp son restos de indenilo, en los que cada resto de indenilo contiene uno o dos sustituyentes, tal como se han definido anteriormente. De manera más preferente, cada ligando de Cp es un resto de indenilo que contiene dos sustituyentes, tal como se han definido anteriormente, con la condición de que los sustituyentes se elijan de tal manera que los dos ligandos de Cp sean de estructura química diferente, es decir,
 30 los dos ligandos de Cp difieran, como mínimo, en un sustituyente unido al resto de indenilo, en particular, difieran en el sustituyente unido al anillo de cinco elementos del resto de indenilo.

De manera aún más preferente, los dos Cp son restos de indenilo, en los que los restos de indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de cinco elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 2, un sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona, de forma independiente, entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, con la condición de que los restos de indenilo de los dos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, los restos de indenilo de los dos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

40 De manera aún más preferente, los dos Cp son restos de indenilo, en los que los restos de indenilo comprenden, como mínimo, en el anillo de seis elementos del resto indenilo, de manera más preferente, en la posición 4, un sustituyente seleccionado del grupo que comprende un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, de manera preferente, fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆ y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos de indenilo de los dos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, los restos de indenilo de los dos Cp comprenden diferentes sustituyentes.

De manera aún más preferente, los dos Cp son restos de indenilo, en los que los restos de indenilo comprenden en el anillo de cinco elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 2, un sustituyente y en el anillo de seis elementos del resto de indenilo, de manera más preferente, en la posición 4, un sustituyente adicional, en el que el sustituyente del anillo de cinco elementos se selecciona entre el grupo que comprende alquilo, tal como alquilo C₁-C₆, por ejemplo metilo, etilo, isopropilo y trialquiloxisiloxi, en el que cada alquilo se selecciona, de forma independiente, entre alquilo C₁-C₆, tal como metilo o etilo, y el sustituyente adicional del anillo de seis elementos se selecciona entre el grupo que comprende un resto de anillo aromático C₆-C₂₀, tal como fenilo o naftilo, de manera preferente, fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₆, y un resto de anillo heteroaromático, con la condición de que los restos de indenilo de los dos Cp deben diferir químicamente entre sí, es decir, los restos de indenilo de los dos Cp comprendan diferentes sustituyentes. En particular, es preferente que los dos Cp sean anillos de indenilo que comprendan dos sustituyentes cada uno y difieran en los sustituyentes unidos al anillo de cinco elementos de los anillos de indenilo.

60 En cuanto al resto de "R", es preferente que "R" tenga la fórmula (III)



65 en la que
 Y es C, Si o Ge, y
 R' es alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆-C₁₂ o arilalquilo C₇-C₁₂.

En el caso en que los dos ligandos de Cp del catalizador asimétrico, tal como se ha definido anteriormente, en particular, el caso de dos restos de indenilo, están unidos con un elemento puente R, el elemento puente R se sitúa habitualmente en la posición 1. El elemento puente R puede contener uno o más átomos puente seleccionados, por ejemplo, entre C, Si y/o Ge, de manera preferente, entre C y/o Si. Un puente preferente R es $-\text{Si}(\text{R}')_2-$, en el que R' se selecciona, de forma independiente, entre uno o más, por ejemplo, de alquilo C_1-C_{10} , alquilo C_1-C_{20} , tal como arilo C_6-C_{12} o C_7-C_{40} , tal como arilalquilo C_7-C_{12} , en el que el alquilo como tal o como parte de arilalquilo es, de manera preferente, alquilo C_1-C_6 , tal como etilo o metilo, de manera preferente, metilo, y arilo es, de manera preferente, fenilo. El puente $-\text{Si}(\text{R}')_2-$ es, de manera preferente, por ejemplo, $-\text{Si}(\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_6)_2-$, $-\text{Si}(\text{fenilo})_2-$ o $-\text{Si}(\text{alquilo } \text{C}_1-\text{C}_6)(\text{fenilo})-$, tal como $-\text{Si}(\text{Me})_2-$.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV)



en la que

cada X es, de forma independiente, un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ , en particular, halógeno los dos Cp se coordinan a M y se seleccionan entre el grupo que comprende ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido,

con la condición de que los dos ligandos de Cp deben diferir químicamente entre sí y

R es un grupo puente que une dos ligandos L,

en la que R se define mediante la fórmula (III)



en la que

Y es C, Si o Ge, y

R' es alquilo C_1 a C_{20} , arilo C_6-C_{12} o arilalquilo C_7-C_{12} .

De manera más preferente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que los dos Cp se seleccionan entre el grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

De manera aún más preferente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que los dos Cp se seleccionan entre el grupo que comprende ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido, y fluorenilo sustituido con la condición de que los dos ligandos de Cp difieran en los sustituyentes, es decir los sustituyentes, tal como se han definido anteriormente, unidos a ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo.

De manera aún más preferente, el catalizador asimétrico se define mediante la fórmula (IV), en la que los dos Cp son indenilo y los dos indenilos difieren en un sustituyente, es decir, en un sustituyente, tal como se ha definido anteriormente, unido al anillo de cinco elementos de indenilo.

En particular, es preferente que el catalizador asimétrico sea un catalizador soportado sin sílice, tal como se ha definido anteriormente, en particular, un catalizador de metaloceno, tal como se ha definido anteriormente.

En una realización preferente, el catalizador asimétrico es dicloruro de dimetilsilil [(2-metil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)(2-isopropil-(4'-terc-butil)-4-fenil-indenil)] zirconio. De manera más preferente, dicho catalizador asimétrico no está soportado por sílice.

Los componentes de los catalizadores asimétricos descritos anteriormente se preparan, según los procedimientos descritos en la Patente WO 01/48034.

En una realización preferente, el sistema catalizador asimétrico se obtiene mediante la tecnología de solidificación en emulsión, tal como se ha descrito en la Patente WO 03/051934. Este documento se incluye con el presente documento en su totalidad por referencia. Por lo tanto, en esta realización específica, el catalizador asimétrico está, de manera preferente, en forma de partículas sólidas de catalizador, obtenibles mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) preparar una solución de uno o más componentes del catalizador asimétrico;

b) dispersar dicha solución en un disolvente inmiscible con la misma para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersada,

c) solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gotas en partículas sólidas y, de manera opcional, recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador.

De manera preferente, se utiliza un disolvente, de manera más preferente, un disolvente orgánico, para formar dicha

solución. De manera aún más preferente, el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende un alcano lineal, alcano cíclico, alqueno lineal, alqueno cíclico, hidrocarburo aromático e hidrocarburo que contiene halógeno.

5 Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, de manera más preferente, el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, de manera aún más preferente, el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado o perfluorado y/o un derivado funcionalizado de los mismos. En particular, es preferente que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, de manera preferente, perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C₃-C₃₀, de manera más preferente, perfluoroalcanos, perfluoroalquenos o perfluorocicloalcanos C₄-C₁₀, de manera particularmente preferente, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

15 Además, es preferente que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada sea un sistema bifásico o multifásico, tal como es conocida en la técnica. Se puede utilizar un emulsionante para la formación de la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de los componentes del catalizador en dicha solución.

20 En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante a base de hidrocarburos opcionalmente interrumpidos con (a) un heteroátomo o heteroátomos, de manera preferente, hidrocarburos halogenados que tienen, de manera opcional, un grupo funcional, de manera preferente, hidrocarburos semifluorados, altamente fluorados o perfluorados, tal como se conocen en la técnica. De manera alternativa, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, mediante la reacción de un precursor de surfactante con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado, como mínimo, con un grupo funcional, por ejemplo un alcohol C₁ a C₃₀ altamente fluorado, que reacciona, por ejemplo, con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano.

30 En principio, se puede utilizar cualquier procedimiento de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotas dispersadas. Según una realización preferente, la solidificación se realiza mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión sometida a un cambio gradual de temperatura de hasta 10 °C/min, de manera preferente, de 0,5 a 6 °C/min y, de manera más preferente, de 1 a 5 °C/min. De manera aún más preferente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40 °C, de manera preferente, más de 50 °C en menos de 10 segundos, de manera preferente, menos de 6 segundos.

Las partículas recuperadas tienen, de manera preferente, un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 µm, de manera más preferente, de 10 a 100 µm.

40 Además, la forma de partículas solidificadas tiene, de manera preferente, una forma esférica, una distribución de tamaños de partícula predeterminada y un área superficial, tal como se han mencionado anteriormente, de manera preferente, de menos de 25 m²/g, de manera aún más preferente, de menos de 20 m²/g, de manera aún más preferente, de menos de 15 m²/g, de manera aún más preferente, de menos de 10 m²/g y, de la manera más preferente, de menos de 5 m²/g, en la que dichas partículas se obtienen mediante el procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente.

50 Para más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fases continua y dispersada, el procedimiento de formación de la emulsión, el agente emulsionante y los procedimientos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la Patente citada anteriormente WO 03/051934.

55 Son preferentes como cocatalizadores para metalocenos y no metalocenos, si se desea, los aluminóxanos, en particular, los alquilaluminóxanos C₁-C₁₀, de la forma más particular, el metilaluminóxano (MAO). Dichos aluminóxanos se pueden utilizar como el único cocatalizador o junto con otro u otros cocatalizadores. Por lo tanto, además de los aluminóxanos, o de forma adicional a los mismos, se pueden utilizar otros activadores de catalizadores que forman complejos con cationes. Dichos activadores están disponibles en el mercado o se pueden preparar según la bibliografía de la técnica anterior.

60 Se describen más cocatalizadores de aluminóxano, entre otras, en la Patente WO 94/28034 que se incorpora en el presente documento por referencia. Son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, de manera preferente, de 3 a 20, unidades de repetición -(Al(R''')O)- (en las que R''' es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ (de manera preferente, metilo) o arilo C₆-C₁₈ o mezclas de los mismos).

65 La utilización y las cantidades de dichos activadores están dentro de las capacidades de un experto en el sector. Como ejemplo, con los activadores de boro, se puede utilizar una proporción del metal de transición con respecto al activador de boro de 5:1 a 1:5, de manera preferente, de 2:1 a 1:2, tal como 1:1. En el caso de aluminóxanos preferentes, tales como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, se puede

seleccionar para proporcionar una proporción molar de Al:metal de transición, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10.000, de manera adecuada, de 5 a 8.000, de manera preferente, de 10 a 7.000, por ejemplo, de 100 a 4.000, tal como de 1.000 a 3.000. Habitualmente, en el caso de un catalizador sólido (heterogéneo), la proporción es, de manera preferente, inferior a 500.

5 La cantidad de cocatalizador para utilizar en el catalizador de la presente invención es, por lo tanto, variable y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular elegido de una manera bien conocida para un experto en la materia.

10 Se puede añadir cualquier componente adicional para que esté contenido en la solución que comprende el compuesto de organotransición a dicha solución antes o, de manera alternativa, después de la etapa de dispersión.

15 La presente invención se refiere, además, a un artículo recubierto que incluye la composición de polipropileno, tal como se ha descrito en el presente documento, como una capa. La capa puede situarse sobre una lámina a base de celulosa, por ejemplo, papel, cartón, cartulina y similares. La capa también puede situarse sobre láminas metálicas, por ejemplo, hojalata, película de aluminio y similares. El término "situarse sobre" significa que la capa formada por la composición de polipropileno, según la presente invención, está en contacto directo con el sustrato sin ninguna capa intermedia. Las principales utilidades finales para dichos artículos recubiertos por extrusión son en aplicaciones de envasado, tales como envases de líquidos para leche, zumo, vino u otros líquidos, envases flexibles para carne, queso y productos médicos, envases rígidos, tales como cajas de cartón de detergente, tableros para tazas y platos para la utilización en hornos o microondas o envases de alimentos esterilizables, pero también para papel fotográfico o aplicaciones industriales, tales como bobina de papel y envoltorios de resmas.

20 El procedimiento para el recubrimiento de un artículo recubierto, según la presente invención, aplicando la composición de polipropileno, tal como se ha descrito anteriormente, se caracteriza por velocidades de estiramiento de 300 m/min, de manera más preferente, de 400 m/min y, de la manera más preferente, de 500 m/min con respecto al estiramiento de 10 g de capa de recubrimiento por metro cuadrado de sustrato.

25 De manera más preferente, el procedimiento para recubrir un artículo recubierto, según la presente invención, aplicando la composición de polipropileno, tal como se ha descrito anteriormente, se caracteriza por un estrechamiento extremadamente bajo. Este estrechamiento extremadamente bajo, además es, de manera sorprendente, independiente de la velocidad de estiramiento. Cuando el desfase es de 20 g/m² de recubrimiento, el estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 120 mm, de manera más preferente, inferior a 110 mm en un estiramiento de 100 m/min. El estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 110 mm y, de manera más preferente, inferior a 100 mm a un estiramiento de 200 m/min. A un estiramiento de 300 m/min, el estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 110 mm y, de manera más preferente, inferior a 105 mm, mientras que a un estiramiento de 400 m/min, el estrechamiento es, de manera preferente, inferior a 115 mm y, de manera más preferente, inferior a 110 mm.

40 La presente invención también se refiere a la utilización de la resina base de polipropileno, según la presente invención, para el recubrimiento por extrusión.

EJEMPLOS

45 1. Procedimientos

a) Índice de fluidez

50 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ de polipropileno se determina a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.

b) Temperaturas de fusión y cristalización

55 Las temperaturas de fusión y cristalización T_f y T_c se determinan según la norma ISO 11357-3 con un aparato TA-Instruments 2920 Dual-Cell con refrigeración RSC y estación de datos. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre + 23 y +210 °C, determinándose la temperatura de cristalización T_c en la etapa de enfriamiento y la temperatura de fusión T_f en la segunda etapa de calentamiento.

c) Contenido de comonomeros

60 Se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada Fourier (FTIR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de comonomero. La calibración se consiguió por correlación con el contenido de comonomeros determinado mediante espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN).

El procedimiento de calibración basado en los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia de RMN de ^{13}C cuantitativo se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la bibliografía.

La cantidad de comonomero (N) se determinó como el porcentaje en peso (% en peso) a través de:

$$N = k_1 (A/R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda del comonomero, R es la absorbancia máxima definida como la altura de pico del pico de referencia y k_1 y k_2 son las constantes lineales obtenidas mediante calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). La absorbancia a 4.324 cm^{-1} se utilizó como una banda de referencia.

d) Factor de endurecimiento por deformación (SHF)

El factor de endurecimiento por deformación se define como

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

en la que

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de deformación.

La determinación de la envoltura viscoelástica lineal en extensión $\eta_{LVE}^+(t)$ utilizando IRIS Rheo Hub 2008, requirió el cálculo del espectro discreto de tiempos de relajación a partir de los datos de módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$). Los datos viscoelásticos lineales (G' , $G''(\omega)$) se obtienen mediante mediciones de barrido de frecuencias realizadas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ en un Anton Paar MCR 300 acoplado con placas paralelas de 25 mm. Los principios de cálculo de base utilizados para la determinación del espectro de relajación discreto se describen en Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28: 511519 (1989) que se incorpora por referencia en su totalidad.

IRIS RheoHub 2008 expresa el espectro de tiempos de relajación como una suma de N modos de Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

en la que g_i y λ_i son parámetros del material y G_e es el módulo de equilibrio.

La elección para el número máximo de modos, N, utilizado para la determinación del espectro de relajación discreto, se realiza utilizando la opción "óptimo" de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio G_e se fijó en cero.

El ajuste no lineal utilizado para obtener $\eta_{LVE}^+(t)$ se realiza sobre IRIS Rheo Hub 2008 utilizando el modelo de Doi-Edwards.

La viscosidad extensional uniaxial, $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ se obtiene a partir de mediciones de flujo extensional uniaxial llevadas a cabo en un Anton Paar MCR 501 acoplado con el dispositivo extensional Sentmanat (SER-1). La temperatura para las mediciones de flujo extensional uniaxial se fijó en $180\text{ }^\circ\text{C}$ aplicando velocidades de extensión $\partial\epsilon/\partial t$ que variaban de $0,3\text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1} y que cubren un intervalo de deformación de Hencky

$$\epsilon = (l-l_0)/l_0,$$

siendo l_0 la original y l la longitud real de fijación de la muestra, de 0,3 a 3,0.

En particular, se tuvo cuidado para la preparación de las muestras para el flujo extensional. Las muestras se prepararon mediante moldeo por compresión a $230\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente (no se utilizaron agua forzada o enfriamiento con aire). Este procedimiento permitió obtener muestras bien formadas libres de tensiones residuales. La muestra se dejó durante algunos minutos a la temperatura de prueba para asegurar la estabilidad térmica (temperatura de ajuste $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$), antes de llevar a cabo las mediciones de flujo extensional uniaxial.

e) Proporción viscoelástica no lineal LAOS

La investigación del comportamiento viscoelástico no lineal bajo un flujo de cizalladura se realiza recurriendo a la cizalladura oscilatoria de gran amplitud. El procedimiento requiere la aplicación de una amplitud de tensión sinusoidal, γ_0 , impuesta a una frecuencia angular determinada, ω , durante un tiempo determinado, t . Siempre que la tensión sinusoidal aplicada sea lo suficientemente elevada, se genera una respuesta no lineal. La tensión, σ , es en este caso función de la amplitud de la tensión aplicada, el tiempo y la frecuencia angular. En estas condiciones, la respuesta al estrés no lineal es todavía una función periódica; sin embargo, ya no puede expresarse mediante una única senoide armónica. La tensión resultante de una respuesta viscoelástica no lineal [13] se puede expresar mediante una serie de Fourier, que incluye las contribuciones armónicas más elevadas:

$$\sigma(t, \omega, \gamma_0) = \gamma_0 \cdot \sum_n [G'_n(\omega, \gamma_0) \cdot \text{sen}(n\omega t) + G''_n(\omega, \gamma_0) \cdot \text{cos}(n\omega t)]$$

- con, σ - respuesta al estrés
- t - tiempo
- ω - frecuencia
- γ_0 - amplitud de tensión
- n - número de armónicos
- G'_n - coeficiente de Fourier elástico de orden n
- G''_n - coeficiente de Fourier viscoso de orden n

La respuesta viscoelástica no lineal se analizó mediante la aplicación de la cizalladura oscilatoria de gran amplitud (LAOS). Las mediciones de barrido de tiempos se realizaron en un reómetro RPA 2000 de Alpha Technologies acoplada a una hilera bicónica estándar. Durante el transcurso de la medición, la cámara de ensayo está sellada y se aplica una presión de aproximadamente 6 MPa. El ensayo LAOS se realiza mediante la aplicación de una temperatura de 190 °C, una frecuencia angular de 0,628 rad/s y una amplitud de tensión de 10. A efectos de asegurar que se alcancen las condiciones de estado estacionario, la respuesta no lineal se determina solamente después de completar, como mínimo, 20 ciclos por medición.

El factor no lineal de cizalladura oscilatoria de gran amplitud (LAOS-NLF) se define mediante:

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

- donde G'_1 - coeficiente de Fourier de primer orden
- G'_3 - coeficiente de Fourier de tercer orden

Más detalles relativos a la medición se proporcionan en

1. J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*; editado por Van Nostrand Reinhold, Nueva York (1990)
2. S. Filipe, Non-Linear Rheology of Polymer Melts, AIP Conference Proceedings 1152, págs. 168-174 (2009)
3. M. Wilhelm, *Macromol. Mat. Eng.* **287**, 83-105 (2002)
4. S. Filipe, K. Hofstadler, K. Klimke, A. T. Tran, Non-Linear Rheological Parameters for Characterisation of Molecular Structural Properties in Polyolefins, *Proceedings of Annual European Rheology Conference*, 135 (2010) incorporándose los documentos (1) a (4) por referencia con el presente documento.

f) Ensayo de Rheotens

El ensayo descrito en el presente documento sigue la norma ISO 16790:2005.

El comportamiento de endurecimiento por deformación se determina mediante el procedimiento, tal como se ha descrito en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, *Polymer Engineering and Science*, volumen 36, páginas 925 a 935. El contenido del documento se incluye por referencia. El comportamiento de endurecimiento por deformación de polímeros se analiza mediante el aparato de Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemania) en el que un hilo de masa fundida se alarga mediante estiramiento con una aceleración definida.

El experimento de Rheotens simula los procedimientos industriales de hilado y extrusión. En principio, se presiona o se extruye una masa fundida a través de una hilera redonda y el hilo resultante se arrastra hacia fuera. Se registra la tensión sobre el material extruido en función de las propiedades de la masa fundida y de los parámetros de medición (especialmente, la proporción entre la velocidad de salida y de arrastre, a la práctica una medida para la velocidad de extensión). Para los resultados presentados a continuación, los materiales se extruyeron con un sistema de extrusoras de laboratorio HAAKE PolyLab y una bomba de engranajes con hilera cilíndrica (L/D = 6,0/2,0 mm). La bomba de engranajes se ajustó previamente a una velocidad de extrusión de hilo de 5 mm/s y la temperatura de

fusión se fijó a 200 °C. La longitud de la línea de hilado entre la hilera y las ruedas de Rheotens fue de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de recogida de las ruedas de Rheotens se ajustó a la velocidad del hilo de polímero extruido (fuerza de tracción cero). A continuación, se inició el experimento aumentando lentamente la velocidad de recogida de las ruedas de Rheotens hasta la rotura de los filamentos del polímero. La aceleración de las ruedas fue lo suficientemente pequeña, de manera que se midió la fuerza de tracción en condiciones casi estacionarias. La aceleración del hilo de masa fundida (2) estirado es de 120 mm/s². El Rheotens se hizo funcionar combinado con el programa de PC EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real que muestra y almacena los datos medidos de la fuerza de tracción y la velocidad de estiramiento. Los puntos finales de la curva de Rheotens (fuerza frente a velocidad rotativa de polea) se toman como la resistencia en estado fundido y los valores de la capacidad de estiramiento.

g) Regioinversión

Se obtuvieron espectros de RMN de ¹³C en un espectrómetro DPX-400 que funcionaba a 100,61 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120 °C. Las muestras se disolvieron en 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 a 120 °C con una concentración del 8 % en p/v. Cada espectro se obtuvo con un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre pulsos y CPD (waltz[omicron]) para eliminar el acoplamiento ¹H-¹³C. Se almacenaron aproximadamente 3.000 transiciones en 32.000 puntos de datos utilizando una ventana espectral de 6.000 Hz.

2. Composiciones:

El producto intermedio EI1 se produjo en una planta piloto de PP Borstar en un procedimiento de polimerización de dos etapas empezando en un reactor de bucle de fase en masa, seguido de polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular mediante la alimentación apropiada de hidrógeno. El catalizador utilizado en el procedimiento de polimerización fue un catalizador de metalloceno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1, de la Patente EP 1741725 A1. Las condiciones de reacción se indican en la tabla 1.

Tabla 1 - Condiciones de reacción en la polimerización

resina		EI1
Prepolimerización	Tiempo de residencia [h]	0,32
	Temperatura [°C]	30
Reactor de bucle	Temperatura [°C]	75
	Tiempo de residencia [h]	0,4
	MFR ₂ [g/10 min]	0,8
Reactor de fase gaseosa	Temperatura [°C]	85
	Tiempo de residencia [h]	0,6
	MFR ₂ [g/10 min]	2,9
MFR₂ final [g/10 min]		2,9
2,1 regiodefectos de % molar		0,8

El producto intermedio EI1 se sometió a una extrusión reactiva en presencia de butadieno y de peróxido, tal como se describe a continuación. Tanto el butadieno como el peróxido se premezclaron con el polvo de polímero antes de la etapa de mezcla en estado fundido en un mezclador horizontal con agitador de paletas a una temperatura de 65 °C, manteniendo un tiempo de residencia promedio de 15 minutos. La premezcla se transfirió bajo atmósfera inerte a una extrusora de doble husillo cogiratoria del tipo Theyson TSK60 que tenía un diámetro de tambor de 60 mm y una proporción de L/D de 48 equipado con un husillo de mezcla de alta intensidad que tenía tres zonas de amasado y una instalación de desgasificación en dos etapas. Se seleccionó un perfil de temperaturas de fusión con una temperatura inicial T1 = 220 °C en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 = 240 °C en la última zona de amasado y una temperatura final T3 = 230 °C en la zona de hilera, definiéndose todas las temperaturas como tambor. La velocidad del husillo se fijó a 350 rpm. Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante se granuló en un granulador bajo el agua o después de la solidificación de uno o más hilos en un baño de agua en un granulador de hilos a una temperatura de agua de 40 °C. Las condiciones de reacción y los parámetros reológicos se resumen en la tabla 2.

La extrusión reactiva se repitió modificando las condiciones.

Tabla 2 - Parámetros de modificación reactiva y caracterización reológica de los ejemplos

		EI2	EI3	EI4	EI5
Reactivos y condiciones	Peróxido [% en peso] ^{***}	0,475	0,6	0,6	0,6
	Butadieno [% en peso]	1,20	1,36	1,20	0,96
	Intervalo de temperaturas [°C]	200-240	200-240	200-240	200-240
	Velocidad de husillo [rpm]	350	350	350	350
	Producción [kg/h]	190	190	190	190
producto		E2	E3	E4	E5
Propiedades finales	MFR ₂ [g/10 min]	9,6	10	14,3	20
	LAOS-NLF [-]	4,21	4,24	4,98	4,31
	SHF (3/2,5) [-] [*]	3,36	4,48	4,98	4,31
	SHF (1/2,0) [-] ^{**}	2,33	2,07	2,98	1,88
	Resistencia en estado fundido F30 [cN]	11,0	13,5	9,5	6,0

* factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5.

5 ** factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0

*** Carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (No. CAS 2372-21-6) Trigonox® BPIC-C75 (Akzo Nobel, NL) - solución al 75% en alcoholes minerales; la cantidad proporcionada en la tabla 2 se refiere a la cantidad total de la solución (incluyendo los alcoholes minerales).

10 La siguiente tabla muestra la evaluación del estiramiento en el recubrimiento por extrusión en comparación con materiales de alta resistencia en estado fundido. El homopolímero HMS-PP comercial WF420HMS, disponible de Borealis Polyolefine GmbH, que se produce sobre la base de un homopolímero de ZN-PP, se utilizó como ejemplo comparativo. Este polímero tiene un MFR₂ de 22 g/10 min, un LAOS-NLF de 2,63, un SHF de 2,03 medido a una velocidad de deformación a 3 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,5, un SHF de 1,58 medido a una velocidad de deformación a 1 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0, y una resistencia en estado fundido F30 de 4,0 cN determinada en el ensayo Rheotens a 200 °C.

20 Los experimentos de recubrimiento por extrusión se realizaron en una línea de recubrimiento por coextrusión Beloit. La línea tenía dos extrusoras idénticas 1 y 2 con un diámetro de tambor de 4,5" y una proporción L/D de 24; la producción fue de 450 kg/h y una extrusora 3 con un diámetro de tambor de 2,5" y una proporción L/D de 30; la producción fue de 170 kg/h. Tenía una hilera de Peter Cloeren equipada con un borde interno y externo y un bloque de alimentación de cinco capas. La anchura de la línea fue de 600 - 800 mm y la velocidad máxima de línea fue de 1.000 m/min (valor de diseño). En la línea de recubrimiento, se recubrió un papel kraft UG que tenía un peso base de 70 g/m² con 20 g/m² de las composiciones de la presente invención o comparativas. También se realizó una segunda serie de ensayos con un peso de recubrimiento de 10 g/m². La temperatura de la masa fundida de polímero se ajustó a 290 °C y el perfil de temperatura de las extrusoras fue de 200-240-290 °C. El rodillo de enfriamiento era opaco y la temperatura de su superficie fue de 15 °C. La abertura de la hilera utilizada fue de 0,65 mm y la distancia entre surcos fue de 160 mm. La película de masa fundida tocó el sustrato por primera vez +10 mm desde el surco al lado del sustrato. La presión del rodillo de presión fue de 3,0 kp/cm². La velocidad de la línea se varió entre 100 y 500 m/min; la velocidad máxima de estiramiento conseguida para los dos pesos de recubrimiento y el estrechamiento para un peso de recubrimiento de 20 g/m² y varias velocidades se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3 - Resultados de las pruebas de recubrimiento por extrusión

Grado		MFR ₂ [g/10 min]	Velocidad de estiramiento [m/min]		Estrechamiento a 20 g/m ² [mm]			
			20 g/m ²	10 g/m ²	100 ml/min	200 ml/min	300 ml/min	400 ml/min
WF420 HMS	EC1	22	> 500	300	179	162	162	164
	E2	10	500	300	109	102	106	111
	E3	10	500	290	93	88	92	96
LCB-SSC-PP	E4	14	> 600	400	107	99	104	105
	E5	20	> 600	> 500	117	105	107	110

35

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende una resina base de polipropileno, que es un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno aleatorio, y modificadores y/o aditivos en una cantidad de hasta el 4 % en peso, en la que la resina base de polipropileno tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133) de 8 a 24 g/10 min y un LAOS-NLF > 2,8 en la que

$$LAOS - NLF = \left| \frac{G'_1}{G'_3} \right|$$

donde G'_1 – coeficiente de Fourier de primer orden
 G'_3 – coeficiente de Fourier de tercer orden

y
 en la que la resina base de polipropileno es una resina monofásica, y
 en la que la resina base de polipropileno tiene un factor de endurecimiento por deformación

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

de 2,3 a 7,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹, tal como se describe en la descripción, y una deformación de Hencky de 2,5; y tiene una resistencia en estado fundido F30 de 4,6 cN o superior cuando se mide según el ensayo de Rheotens y la norma ISO 16790:2005 a 200 °C,

en la que $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y $\eta_{LVE}^+(t)$ es tres veces la viscosidad de cizalladura dependiente del tiempo $\eta^+(t)$ en el intervalo lineal de deformación.

2. Composición de polipropileno, según la reivindicación 1, en la que la resina de base de polipropileno tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1,7 a 6,0 cuando se mide a una velocidad de deformación de 1,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 2,0.

3. Composición de polipropileno, según la reivindicación 1 o 2, en la que la resina base de polipropileno es un homopolímero de polipropileno.

4. Composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina base de polipropileno tiene una regioinversión por encima del 0,1 % molar.

5. Composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina base de polipropileno tiene un producto de [resistencia en estado fundido F30 x MFR₂ (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133)] de 130 cNg/10 min o superior.

6. Composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una temperatura de fusión Tf en el intervalo de 135 °C a 165 °C.

7. Composición de polipropileno, según la reivindicación 1, en la que la resina base de polipropileno se puede obtener mediante la producción de una resina base intermedia de polipropileno que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C) de 1,0 a 6,0 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133, en presencia de un catalizador de metaloceno asimétrico; la mezcla de la resina base intermedia de polipropileno con peróxido y un dieno a una temperatura de 20 °C a 90 °C, como mínimo, durante 2 minutos para formar un material premezclado; la mezcla en estado fundido del material premezclado en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del tambor en el intervalo de 180 °C a 300 °C, en la que mezcla en estado fundido en un dispositivo de mezcla en estado fundido incluye una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de hilera, en la que se mantiene una temperatura inicial del tambor T1 en la zona de alimentación, se mantiene una temperatura del tambor T2 en la zona de amasado y se mantiene una temperatura del tambor T3 en la zona de la hilera, en la que las temperaturas del tambor T1, T2 y T3 satisfacen la siguiente relación:

$$T1 < T3 < T2.$$

8. Procedimiento para la producción de una composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se mezcla una resina base intermedia de polipropileno derivada de un catalizador de metaloceno asimétrico que tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C, ISO 1133) de 1,0 a 6,0 g/10 min con peróxido y un dieno a una temperatura de 20 °C a 90 °C, como mínimo, durante 2 minutos para formar un material premezclado; y el material premezclado se mezcla en estado fundido en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura

del tambor en el intervalo de 180 °C a 300 °C.

9. Artículo recubierto que incluye la composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como capa de recubrimiento.

5 10. Procedimiento para el recubrimiento de un artículo que comprende la colocación de una capa que comprende una composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

10 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la velocidad de estiramiento es superior a 300 m/min a un peso de recubrimiento de 10 g de recubrimiento por metro cuadrado de sustrato.

12. Utilización de una composición de polipropileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para el recubrimiento por extrusión.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- WO 2009133016 A
- KR 681871 B1
- WO 2008100720 A
- EP 1847555 A
- EP 1903070 A
- EP 2133389 A
- EP 1892264 A
- WO 03051934 A
- WO 0148034 A
- WO 9428034 A
- EP 1741725 A1

Literatura no patente citada en la descripción

- **J.C. RANDALL.** Polymer sequence determination CNMR method. Academic Press, 1977
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 2372-21-6 Melt Rheology and Its Role. **J. M. DEALY; K. F. WISSBRUN.** Plastics Processing: Theory and Applications. 1990
- **S. FILIPE.** Non-Linear Rheology of Polymer Melts. *AIP Conference Proceedings*, 2009, vol. 1152,168-174
- **M. WILHELM.** *Macromol. Mat. Eng.*, 2002, vol. 287,83-105
- **S. FILIPE; K. HOFSTADLER; K. KLIMKE; A. T. TRAN.** Non-Linear Rheological Parameters for Characterisation of Molecular Structural Properties in Polyolefins. *Proceedings of Annual European Rheology Conference*, 2010, vol. 135
- **M. H. WAGNER.** Rheotens-Mastercurves and Draw-ability of *Polymer Melts*. *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, 925-935

15