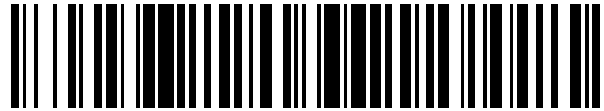


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 946**

51 Int. Cl.:

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2016 PCT/EP2016/079701**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17097687**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2016 E 16806068 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3387055**

54 Título: **Proceso para reducir el empañamiento de polipropileno de alta resistencia a en estado fundido**

30 Prioridad:

08.12.2015 EP 15198401

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

12.05.2020

73 Titular/es:

**NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**FRIJLINK, WILHELM KLAAS;
VAN DER SCHUUR, JAN MARTIJN;
TALMA, AUKE GERARDUS y
VAN DEN BERG, MICHEL**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 759 946 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

Proceso para reducir el empañamiento de polipropileno de alta resistencia a en estado fundido.

5 La invención se refiere a un proceso para reducir el empañamiento de polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP).

10 Los procesos para mejorar la resistencia en estado fundido del polipropileno usando un peróxido son conocidos en la técnica. Por ejemplo, el documento WO 99/027007 desvela un proceso que requiere el uso de un peroxidicarbonato. En este documento se desvelan varios peroxidicarbonatos, incluyendo peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo y peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo).

Las ventajas de estos peroxidicarbonatos de dialquilo particulares son, además de su buen rendimiento en el proceso, sus aspectos de seguridad y facilidad de manipulación. Todos ellos están en forma sólida y, al contrario que muchos otros peroxidicarbonatos, pueden almacenarse y manipularse de manera segura a temperatura ambiente. Además, se pueden usar en un proceso de extrusión.

15 El polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se utiliza en el envasado de alimentos y aplicaciones automotrices. A temperaturas más altas, el producto de descomposición del peroxidicarbonato de dialquilo, es decir, alcoholes tales como alcohol cetílico, alcohol miristílico y 4-terc-butilciclohexanol, tienden a evaporarse del HMS-PP y a condensarse en otras superficies, formando así una superficie empañada con una transparencia visual reducida. Este fenómeno se denomina empañamiento.

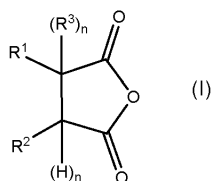
20 Por ejemplo, como resultado de calentar un envase de alimentos a base de HMS-PP en un microondas, el producto de descomposición alcohólica puede evaporarse y condensarse en la tapa del envase o en la ventana del microondas, afectando de este modo negativamente a su transparencia.

25 El HMS-PP utilizado en interiores de automóviles puede calentarse en condiciones de clima cálido y el producto de descomposición alcohólica puede condensarse en las ventanas del automóvil, con el resultado evidentemente no deseado de una visibilidad reducida.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso que conduzca a polipropileno con alta resistencia en estado fundido y un empañamiento reducido.

Este objetivo se logra mediante la presencia de un anhídrido en o sobre dicho polipropileno.

30 Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso para reducir el empañamiento de polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) obtenido por tratamiento térmico de polipropileno a una temperatura entre 150 °C y 300 °C en presencia de un peroxidicarbonato de dialquilo, implicando dicho proceso la introducción de un anhídrido en dicho polipropileno de alta resistencia en estado fundido, seleccionándose dicho anhídrido del grupo que consiste en monoanhídridos de fórmula (I), bisanhídridos y oligoanhídridos,



35 en la que R¹ se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R² se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R³ se selecciona de hidrógeno, grupos hidroxilo y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R¹ y R² o R¹ y R³ se pueden conectar para formar un anillo aromático, un anillo alifático saturado o insaturado, o un anillo heterocíclico, n = 0 si R¹ y R² forman un anillo aromático; n = 1 si R¹ y R² no forman un anillo aromático.

45 La invención también se refiere a un proceso para mejorar la resistencia en estado fundido de polipropileno mediante tratamiento térmico de dicho polipropileno a una temperatura entre 150 °C y 300 °C en presencia del 0,3-3 % en peso, basándose en el peso del polipropileno, de un peroxidicarbonato de dialquilo, en el que se introduce un

anhídrido como se definió anteriormente en o sobre dicho polipropileno antes, durante y/o después de dicho tratamiento térmico, en una relación molar de funcionalidades de anhídrido/peroxidicarbonato de dialquilo en el intervalo de 0,8-3,6.

5 El polipropileno puede ser un homopolímero de propileno o un co- o terpolímero aleatorio, alterno, heterofásico o de bloques de propileno y otras olefinas. Generalmente, un copolímero o terpolímero de propileno contendrá una o más olefinas, tales como etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno u octeno, pero también puede comprender estireno o derivados de estireno. El contenido de olefinas distintas del propileno es preferentemente no más del 30 % en peso de todos los monómeros.

10 Los homopolímeros de polipropileno y los copolímeros de propileno y etileno son los más preferidos. También es posible usar mezclas de polipropileno y polietileno.

El punto de fusión del homopolímero de propileno disponible en el mercado es de aproximadamente 160-170 °C. El punto de fusión de los copolímeros y terpolímeros de propileno es generalmente más bajo.

15 El peso molecular del polipropileno utilizado puede seleccionarse de un amplio intervalo. Indicativo del peso molecular es el índice de flujo de fusión (MFI). Se puede hacer uso de un polipropileno que tenga un MFI de 0,1 a 1000 g/10 min (230 °C, 21,6 N). Preferentemente, se hace uso de un polipropileno que tiene un MFI de 0,5 a 250 g/10 min.

El polipropileno puede ser un polipropileno ramificado, tal como se describe en los documentos WO 2016/126429 y WO 2016/126430.

20 El peroxidicarbonato tiene la fórmula $R-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-R$, en la que R es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico.

Más preferentemente, el peroxidicarbonato es sólido a temperatura ambiente. El peroxidicarbonato sólido se puede usar en diversas formas, tales como polvo o escamas. Incluso más preferentemente, el peroxidicarbonato se selecciona de peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo y peroxidicarbonato de di(4-terc-butilcilhexilo). De la manera más preferente, el peroxidicarbonato es peroxidicarbonato de dicetilo.

25 El anhídrido se selecciona del grupo que consiste en monoanhídridos de fórmula (I), bisanhídridos y oligoanhídridos

R^1 en la fórmula (I) se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30, preferentemente 3 a 24, más preferentemente 3 a 22, y de la manera más preferente 3 a 18 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno. Ejemplos de tales grupos que contienen oxígeno son grupos hidroxilo y/o ácido carboxílico.

30 R^2 se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30, preferentemente 3 a 24, más preferentemente 3 a 22, y de la manera más preferente 8 a 18 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno. Ejemplos de tales grupos que contienen oxígeno son grupos hidroxilo y/o ácido carboxílico.

35 R^3 se selecciona de hidrógeno, grupos hidroxilo y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30, preferentemente 3 a 24, más preferentemente 3 a 22, y de la manera más preferente 3 a 18 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno.

R^1 y R^2 o R^1 y R^3 se pueden conectar para formar un anillo aromático, un anillo alifático saturado o insaturado, o un anillo heterocíclico. Será evidente que, si R^1 y R^2 forman un anillo aromático, $n = 0$. En todos los demás casos, $n = 1$.

40 Un ejemplo de bisanhídrido es el dianhídrido piromelítico. Ejemplos de oligoanhídridos son las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico y los copolímeros de anhídrido maleico (SMA).

En una realización preferida, el anhídrido tiene una estructura de acuerdo con la fórmula (I). Un ejemplo de dicho anhídrido es el anhídrido ftálico.

Más preferentemente, R^1 y R^3 en la fórmula (I) son hidrógeno.

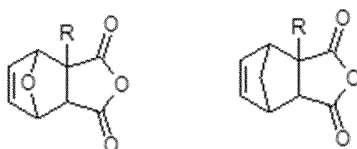
45 Incluso más preferentemente, R^2 en la fórmula (I) es una cadena de hidrocarburo insaturado. De la manera más preferente, el anhídrido es un anhídrido alqueniilsuccínico (ASA).

50 El ASA tiene preferentemente una cadena alqueniilo R^2 con de 6 a 24, más preferentemente 6 a 22, y de la manera más preferente 8 a 18 átomos de carbono. La cadena alquenilica puede basarse en α -olefinas (n-alqueniilos) o en olefinas isomerizadas (alqueniilos internos o i). Los ejemplos de ASA adecuados incluyen anhídrido n-octeniilsuccínico (OSA; es decir, 3-[(E)-oct-1-enil]oxolano-2,5-diona), anhídrido n-dodeceniilsuccínico (DDSA; es decir, anhídrido (2-dodecen-1-il)succínico), anhídrido tetrapropeniilsuccínico (TPSA; por ejemplo 3-[(E)-4,6,8-trimetilnon-2-en-2-il]oxolano-2,5-diona), anhídrido n-octadeceniilsuccínico (n-ODSA; es decir, dihidro-3-(octadecenil)-

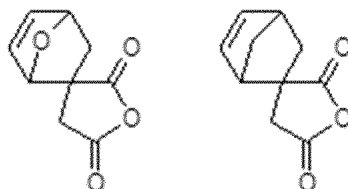
2,5-furandiona), anhídrido i-octadecenilsuccínico (i-ODSA; es decir, derivados dihidro-, mono-alquenílicos C18 de 2,5-furandiona), anhídrido i-hexa/octadecenilsuccínico (iH/ODSA; derivados dihidro-, mono-alquenílicos C16/C18 de 2,5-furandiona).

5 Los dos últimos productos son mezclas de isómeros, registradas como derivados dihidro-, mono-alquenílicos C15-20 de 2,5-furandiona. También se pueden usar mezclas de diferentes ASA (por ejemplo, con diferentes longitudes de cadena de alqueno) y mezclas de diferentes isómeros (es decir, isómeros ramificados de manera diferente, opcionalmente en combinación con el isómero lineal).

10 Como alternativa, el anhídrido tiene la fórmula (I) con R¹ y R² unidos para formar un anillo. Ejemplos de los mismos incluyen anhídrido de ciclohexeno y aductos con furano o ciclopentadieno. Los dos últimos se muestran a continuación:



Como alternativa, el anhídrido tiene la fórmula (I) con R¹ y R³ unidos para formar un anillo. A continuación se muestran ejemplos de los mismos:



15 El anhídrido se introduce en o sobre el polipropileno antes, durante y/o después del tratamiento térmico con peroxidicarbonato. El anhídrido está presente en una relación molar de grupos de anhídrido/peroxidicarbonato de más de 0,8, preferentemente más de 1,0 y de la manera más preferente más de 1,2. Esta relación es preferentemente no más de 3,6, más preferentemente no más de 3,2, incluso más preferentemente no más de 2,8, y de la manera más preferente no más de 2,5.

20 El anhídrido se puede añadir como tal al polipropileno, o se puede formar *in situ*. En el último caso, el ácido policarboxílico correspondiente se puede añadir al polímero, que se transforma en el anhídrido durante el tratamiento térmico. Como alternativa, el ácido policarboxílico puede añadirse al polipropileno de alta resistencia en estado fundido y transformarse en el anhídrido durante una etapa de calentamiento posterior, por ejemplo, durante la composición del HMS-PP con otros materiales. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son ácido cítrico, ácido ftálico, ácido succínico y poliolefinas/oligómeros modificados con ácido succínico.

La adición de anhídrido o ácido policarboxílico antes del tratamiento térmico puede realizarse mezclándolo con el polipropileno. La adición de anhídrido o ácido policarboxílico durante el tratamiento térmico puede realizarse mediante dosificación separada o alimentación lateral a una extrusora.

30 El tratamiento térmico se realiza a una temperatura en el intervalo de 150-300 °C, más preferentemente 155-250 °C, y de la manera más preferente 160-240 °C.

Se prefiere llevar a cabo el tratamiento térmico en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, dióxido de carbono o argón. Preferentemente, se usa nitrógeno.

35 El tratamiento térmico puede llevarse a cabo adecuadamente en un equipo de mezcla en estado fundido convencional. Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza en una extrusora. El uso de una extrusora permite que modificación del polipropileno se combine con la granulación. Más preferentemente, se hace uso de una extrusora de doble tornillo. El tiempo de residencia en una extrusora es, generalmente, de aproximadamente 10 segundos a 5 minutos.

La velocidad del tornillo de la extrusora está, preferentemente, en el intervalo de 25-500 rpm. La temperatura de la extrusora debe estar por encima de la temperatura de fusión del polipropileno.

40 El proceso de la presente invención puede llevarse a cabo como un proceso por lotes, un proceso continuo o una combinación de los mismos. Se prefiere un proceso continuo.

El peroxidicarbonato de dialquilo se añade al polipropileno antes o durante el tratamiento térmico. Se puede añadir

por separado o en mezcla con el anhídrido o el ácido policarboxílico.

En una realización preferida, el peroxidicarbonato de dialquilo, el anhídrido o el ácido policarboxílico y el polipropileno se añaden a una extrusora al mismo tiempo, por ejemplo, usando uno o más alimentadores.

5 Como alternativa, el anhídrido o el ácido policarboxílico se pueden añadir después del tratamiento térmico usando formas convencionales de mezclar aditivos en polímeros.

Los peroxidicarbonatos de dialquilo que se usarán en el proceso de la presente invención son, preferentemente, sólidos a temperatura ambiente y se pueden añadir al polipropileno como formulación (suspensión) a base de agua, como solución, como dispersión en un disolvente inerte tal como isododecano, en forma de escamas, como polvo, o como mezcla maestra en un polímero o en un portador sólido inerte.

10 En una realización, el peroxidicarbonato y el anhídrido o ácido policarboxílico se mezclan antes de la adición al polipropileno. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una formulación que comprende peroxidicarbonato de dialquilo y un anhídrido o ácido policarboxílico, en la que la concentración de anhídrido y ácido policarboxílico es del 15-65 % en peso, basándose en el peso combinado de anhídrido, ácido policarboxílico y peroxidicarbonato de dialquilo. Preferentemente, la concentración de anhídrido y ácido policarboxílico es del 20-60 % en peso, y de la manera más preferente del 25-55 % en peso basándose en el peso combinado de anhídrido, ácido policarboxílico y peroxidicarbonato de dialquilo.

20 Si se desea, esta formulación contiene adicionalmente un polímero (por ejemplo, polipropileno) o un portador sólido inerte (por ejemplo, sílice), preferentemente en combinación con antioxidantes y/o captadores de ácido (por ejemplo, estearato de calcio). Dichas formulaciones tendrán la forma de una mezcla en polvo de los ingredientes individuales o de una mezcla maestra de peroxidicarbonato y ácido o anhídrido policarboxílico en o sobre una matriz portadora sólida polimérica o inerte.

25 La cantidad de peroxidicarbonato de dialquilo a usar dependerá del grado de modificación deseado y del tipo de polipropileno empleado. Preferentemente, se hace uso de concentraciones de peroxidicarbonato de dialquilo en el intervalo de 0,3 a 3 g de peróxido por 100 g de polipropileno, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2 g por 100 g de polipropileno.

El tratamiento térmico puede realizarse en presencia de un coagente para influir en el índice de flujo de fusión del polipropileno y/o mejorar el grado de modificación.

30 Se entiende generalmente que un coagente es un aditivo reactivo polifuncional tal como un compuesto poliinsaturado que reaccionará rápidamente con radicales poliméricos, superará el impedimento estérico y minimizará las reacciones secundarias indeseables. La incorporación de una cantidad eficaz de uno o más de estos coagentes en el polipropileno, antes o durante el proceso de la presente invención, tiende a influir en el índice de flujo de fusión y el peso molecular del polipropileno resultante.

35 Si así se desea, pueden añadirse adyuvantes convencionales, en una cantidad conocida por un experto en la materia, tales como antioxidantes, estabilizantes UV, lubricantes, antidegradantes, agentes espumantes, agentes nucleantes, cargas, pigmentos, captadores de ácido (por ejemplo, estearato de calcio) y/o agentes antiestáticos al polipropileno. Estos adyuvantes se pueden añadir al polipropileno antes, así como durante o después del tratamiento térmico. Por ejemplo, se puede añadir un agente de hinchamiento químico (por ejemplo, azodicarbonamida) o se puede inyectar un agente de hinchamiento físico (por ejemplo, un gas como nitrógeno, dióxido de carbono, butano o isobutano) en una extrusora para producir polipropileno espumado. Un agente de hinchamiento químico se añade preferentemente antes o después del tratamiento térmico; Se inyecta preferentemente un agente de hinchamiento físico durante o después del tratamiento térmico. Preferentemente, se añade un estabilizador, por ejemplo, uno o más antioxidantes para desactivar los radicales libres que todavía están presentes en el HMS-PP, así como cualquier radical que pueda formarse más tarde a partir del procesamiento posterior bajo aire/oxígeno. En un experimento típico, se usan de 0,01 a 1,0 partes de un antioxidante por cien partes de polipropileno.

45 El HMS-PP puede procesarse adicionalmente como conoce un experto en la materia. Se puede formar directamente en un producto final deseado, se puede procesar usando un granulador subacuático, o se puede purificar, modificar, moldear o mezclar cantidades miscibles de otros materiales (polímeros), tales como EPM, EPDM y/o LDPE. Por lo tanto, puede haber modificaciones usando otro polímero o monómero para mejorar la compatibilidad del producto final con otros materiales. Como alternativa, el HMS-PP puede degradarse para aumentar su procesabilidad y/o aplicabilidad o puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, espumado, moldeo de espuma, moldeo por inyección, moldeo por soplado, revestimiento por extrusión, extrusión de perfil, extrusión de película fundida, extrusión de película soplada o termoformado.

EJEMPLOS

Análisis de empañamiento

55 El análisis de empañamiento (FOG) se realizó según el método automotriz VDA 278 (Verband der

Automobilindustrie e. V., Berlín, octubre de 2011). Este método estándar implica un análisis por GC del espacio de cabeza dinámico.

Para determinar los VOC, es decir, compuestos orgánicos volátiles, una muestra se calentó a 90 °C durante 30 minutos en un tubo de desorción de vidrio bajo purga de helio.

5 Después del análisis de VOC, el mismo tubo de desorción se calentó a 120 °C durante 60 minutos bajo purga de helio, para determinar FOG, es decir, compuestos orgánicos que forman FOG. Los volátiles liberados se acumularon en un condensador de frío. Después de la desorción, el condensador se calentó rápidamente y los componentes se transfirieron a una columna GC para su análisis. Se usó un detector FID (ionización de llama) para cuantificar el valor de FOG; Se usó un detector MSD (espectrometría de masas) para identificar los compuestos orgánicos eluidos relevantes (en el intervalo de ebullición de n-alcános con longitud de cadena C14 a C32).

10 Para el valor de FOG, la cantidad de volátiles se calculó utilizando el factor de respuesta del hexadecano. Se añadió la contribución de todos los compuestos orgánicos en el intervalo de ebullición de n-alcános con longitud de cadena C14 a C32 (el intervalo de tiempo de retención fue de 12,3 a 40 minutos para los ejemplos dados en la tabla 2).

15 La disminución relativa del valor de FOG como resultado de la presencia de aditivo reactivo se da como % de reducción de FOG.

Índice de flujo de fusión

El índice de flujo de fusión (MFI) se midió con un aparato Goettfert Melt Indexer MI-3 de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C/2,16 kg de carga). El MFI se expresa en g/10 min.

Resistencia en estado fundido

20 La resistencia en estado fundido (MS) se midió (en cN) con un aparato Goettfert Rheograph 20 (reómetro capilar) en combinación con un aparato Goettfert Rheotens 71.97, de acuerdo con las instrucciones del fabricante usando la configuración y ajustes siguientes:

Rheograph:

- Temperatura: 220 °C
- 25 • Tiempo de fusión: 10 minutos
- Troquel: capilar, longitud 30 mm, diámetro 2 mm
- Cámara de cilindro y pistón: diámetro 15 mm
- Velocidad del pistón: 0,32 mm/s, correspondiente a una velocidad de cizallamiento de 72 s⁻¹
- Velocidad del filamento fundido (al inicio): 20 mm/s

30 Rheotens:

- Aceleración de ruedas (filamento): 10 mm/s²
- Distancia del cilindro a la rueda media: 100 mm
- Longitud del filamento: 70 mm

Análisis de RMN

35 Los espectros se registraron en un espectrómetro RMN Bruker Avance-III 600 con una frecuencia de resonancia de protones de 600 MHz y una frecuencia de resonancia de carbono de 150 MHz. Los espectros de RMN de protones se calibraron usando el TMS presente en el disolvente de RMN a 0,0 ppm. Los espectros de RMN de carbono se calibraron utilizando el pico de disolvente CDCl₃ a 77,1 ppm.

Tabla 1: espectrómetro de RMN y detalles de adquisición

Espectrómetro y detalles de adquisición	
Sonda	Sonda ATM BBO de 5 mm y característica de gradiente z
Tipo de tubo	Tubo de RMN desechable de 5 mm para Bruker SampleJet
Temperatura de funcionamiento	300 Kelvin

	¹ H-RMN	¹³ C-RMN
Frecuencia de operación	600 MHz	150 MHz
Espectrómetro y detalles de adquisición		
programa de pulso	zg30	zgpg30 (activado por potencia)
Retardo de relajación	5 s	2 s
Pulso	30 grados	30 grados
Dominio temporal (TD)	64k	64k
Tiempo de adquisición	2,66 s	0,91 s
Ancho del espectro	20 ppm	240 ppm
Número de barridos	640	1024
Barridos simulados	2	2
Parámetros de procesamiento		
Tamaño de datos (SI)	64k	64k
Ensanchamiento de línea	0,3 Hz	3 Hz
ME_mod	no	no
NCOEF	0	0
Disolvente utilizado: CDCl ₃		

Procedimiento de extracción

5 Se extrajo una cantidad precisa de 1 g de los gránulos de HMS-PP con una cantidad precisa de 10 g de cloroformo deuterado durante 72 horas a temperatura ambiente. A continuación se transfirió 1 ml de esta solución de extracto de cloroformo a un tubo de RMN de 5 mm y se registró el espectro de ¹H-RMN aplicando las condiciones enumeradas en la tabla 1. Los gránulos de HMS-PP se extrajeron por segunda vez de la misma manera. Los resultados para ambos extractos se combinaron.

10 Se aplicó el método "ERETIC digital" para permitir la cuantificación de las muestras. En resumen, este método calcula un factor de sensibilidad a partir de la calibración de una concentración molar conocida de patrón de NMR, y lo aplica al espectro de muestra desconocida. Esto permite cuantificar la concentración molar de la muestra desconocida.

Extrusión

15 500 g de polvo de homopolímero de polipropileno (PP), 10 g (2 phr) de peroxidicarbonato de dicetilo (Perkadox® 24L), 0,5 g (0,1 phr) de antioxidante Irganox® 1010, y las cantidades respectivas de aditivo reactivo (véase la tabla 2) se mezclaron en un cubo con una espátula, y posteriormente en un mezclador de cubo durante 10 min.

Los aditivos reactivos que eran difíciles de distribuir homogéneamente (como los sólidos cerosos) se disolvieron primero en 20 ml de diclorometano o acetona, y se añadieron gota a gota a los 500 g de polvo de PP (que contenía 0,5 g de Irganox® 1010) en el cubo y se mezclaron bien con una espátula. A continuación se permitió que el solvente se evaporara en una campana extractora durante 4 horas.

20 A continuación se añadió peroxidicarbonato de dicetilo (Perkadox® 24L, de AkzoNobel) y se mezcló bien con una espátula, después de lo cual la composición completa se mezcló con un mezclador de cubo durante 10 minutos.

Los compuestos se extruyeron en un sistema Haake PolyLab OS RheoDrive 7 equipado con una extrusora Haake Rheomex OS PTW16 (doble tornillo co-rotativo, L/D = 40), de Thermo Scientific, usando los siguientes ajustes:

25 Ajustes del perfil de temperatura: tolva a 30 °C, zona 1 a 160 °C, zonas 2-4 a 190 °C, zonas 5-6 a 200 °C, zonas 7-10 a 210 °C.

Velocidad del tornillo: 280 rpm.

Rendimiento: 1,4 kg/h, dosificado por un alimentador de tornillo gravimétrico Brabender de tipo DDW-MD2-DSR28-10.

Se purgó nitrógeno en la tolva (3,5 l/min) y en el troquel (9 l/min).

5 El material extruido se condujo a través de un baño de agua para enfriamiento y se granuló mediante un granulador automático.

Los compuestos de HMS-PP extruidos (muestras "húmedas") se analizaron para la reducción del empañamiento.

Una muestra se analizó para ver si se empañaba después de secar a 60 °C durante 16 horas en un horno de circulación para imitar el secado en un silo a escala industrial.

Se extruyó otra muestra sin peróxido, pero en presencia de ácido cítrico y alcohol cetílico.

10 Antes de medir MFI y MS, las muestras se secaron a 60 °C durante 16 horas en un horno de circulación.

Los resultados se muestran en la tabla 2.

La muestra de PP en blanco en la tabla 2 se refiere al polipropileno no tratado mezclado con 0,1 phr de Irganox® 1010 solamente.

15 El alcohol cetílico, formado tras la descomposición del peróxido, es la (principal) causa de empañamiento confirmada por el experimento 3, que muestra una reducción de FOG similar a la del mismo experimento en el que el alcohol cetílico fue reemplazado por peroxidicarbonato de dicetilo (38 % frente a 41 %).

La tabla 2 muestra además que el empañamiento se puede reducir eficazmente usando los aditivos reactivos, es decir, anhídridos de acuerdo con la invención y ácidos que forman dichos anhídridos *in situ*.

20 La presencia de aditivo reactivo no influyó negativamente en el rendimiento del peroxidicarbonato utilizado: se obtuvieron buenos índices de flujo de fusión y resistencias en estado fundido en presencia del aditivo reactivo.

Tabla 2: resultados de HMS-PP tratado con diversos ácidos policarboxílicos reactivos y anhídridos (poliméricos)

Exp.	¿Peróxido?	Aditivo reactivo Tipo y cantidad	Reducción de FOG (%)	MFI (g/10 min)	MS (cN)
PP blanco	-	-	-	12,1	0,5
1	sí	-	0	5,3	9-10
2	sí	1,11 phr de Ácido cítrico	41	5,3	n.m.
3	no	1,2 phr de Alcohol cetílico + 1,11 phr Ácido cítrico	38	11,9	n.m.
4	sí	0,96 phr de Ácido ftálico	51	5,0	n.m.
5	sí	0,68 phr de Ácido succínico	53	7,3	n.m.
6	sí	0,86 phr de Anhídrido ftálico	58	5,1	7 - 7,5
7	sí	0,88 phr de Anhídrido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico	40	4,0	n.m.
8	sí	1,54 phr de ASA Eka SA220*	63	5,3	9,5 – 10
9	sí	1,54 phr de ASA Eka SA220*(1)	74	n.m.	n.m.

ES 2 759 946 T3

10	sí	15 phr de Kayabrid 006PP*	53	8,6	n.m.
11	sí	1,21 phr de ASA C8 lineal*	88	5,3	8,5 - 9,5
12	sí	1,54 phr de ASA C12 lineal*	90	5,6	8,5 - 9
13	sí	1,54 phr de ASA C12 ramificado*	67	5,9	8 - 9

n.m. = no medido

* ASA C8 lineal: anhídrido n-octenilsuccínico (OSA), de Milliken

ASA C12 lineal: anhídrido n-dodecenilsuccínico (DDSA), de Aldrich

ASA C12 ramificado: anhídrido tetrapropenilsuccínico (TPSA), de Milliken

ASA Eka SA220: anhídrido alquenilsuccínico C16/C18, de Eka Nobel

Kayabrid® 006PP: polipropileno injertado con anhídrido maleico, de AkzoNobel

(1) muestra seca analizada para la reducción de FOG

Las muestras de los experimentos 1, 6, 11 y 12 se sometieron al procedimiento de extracción descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

5 Las cantidades extraíbles de alcohol cetílico (C16-OH) y monoéster(es) formados por reacción entre alcohol cetílico y anhídrido confirman que los anhídridos no se injertaron en PP.

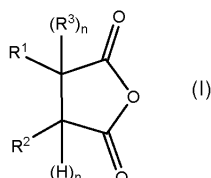
Estos experimentos también confirman la formación de monoésteres de alcohol cetílico y anhídrido.

Tabla 3: resultados de RMN de monoésteres extraíbles con cloroformo (deuterado), alcohol cetílico y anhídrido (en % en peso)

Aditivo reactivo	Monoéster(es)	C16-OH	anhídrido
1,21 phr de ASA C8 lineal*	2,5	0,2	<0,1
1,54 phr de ASA C12 lineal*	2,8	0,1	<0,1
0,86 phr de Anhídrido ftálico	1,7	0,4	<0,1
ninguno	ninguno	1,3	ninguno

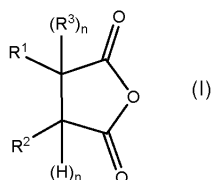
REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para reducir el empañamiento del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) obtenido por tratamiento térmico del polipropileno a una temperatura entre 150 °C y 300 °C en presencia de un peroxidicarbonato de dialquilo, implicando dicho proceso la introducción de un anhídrido en o sobre dicho polipropileno de alta resistencia en estado fundido, seleccionándose dicho anhídrido del grupo que consiste en monoanhídridos de fórmula (I), bisanhídridos y oligoanhídridos,



- 10 en la que R^1 se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R^2 se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R^3 se selecciona de hidrógeno, grupos hidroxilo y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R^1 y R^2 o R^1 y R^3 se pueden conectar para formar un anillo aromático, un anillo alifático saturado o insaturado, o un anillo heterocíclico, $n = 0$ si R^1 y R^2 forman un anillo aromático; $n = 1$ si R^1 y R^2 no forman un anillo aromático.

- 20 2. Proceso para mejorar la resistencia en estado fundido del polipropileno mediante tratamiento térmico de dicho polipropileno a una temperatura entre 150 °C y 300 °C en presencia del 0,3-3 % en peso, basándose en el peso del polipropileno, de un peroxidicarbonato de dialquilo, en el que se introduce un anhídrido en o sobre dicho polipropileno antes, durante y/o después de dicho tratamiento térmico, en una relación molar de funcionalidades de anhídrido/peroxidicarbonato de dialquilo en el intervalo de 0,8-3,6, seleccionándose dicho anhídrido del grupo que consiste en monoanhídridos de fórmula (I), bisanhídridos y oligoanhídridos,



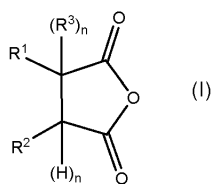
- 25 en la que R^1 se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R^2 se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R^3 se selecciona de hidrógeno, grupos hidroxilo y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R^1 y R^2 o R^1 y R^3 se pueden conectar para formar un anillo aromático, un anillo alifático saturado o insaturado, o un anillo heterocíclico, $n = 0$ si R^1 y R^2 forman un anillo aromático; $n = 1$ si R^1 y R^2 no forman un anillo aromático.

- 35 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R^1 y R^3 son hidrógeno.

4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que R^2 es una cadena de hidrocarburo insaturado.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el anhídrido es un anhídrido alqueniilsuccínico (ASA).

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que ASA tiene una cadena alquenilo con de 6 a 24 átomos de carbono.
- 5 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la cadena alquenilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-8, en el que el anhídrido se añade al polipropileno antes, durante o después de dicho tratamiento térmico.
- 10 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en el que el anhídrido se forma *in situ* a partir del ácido policarboxílico correspondiente, requiriendo dicho proceso la adición de dicho ácido policarboxílico al polipropileno antes o durante dicho tratamiento térmico.
- 15 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el anhídrido se forma *in situ* a partir del ácido policarboxílico correspondiente, requiriendo dicho proceso la adición de dicho ácido policarboxílico al polipropileno de alta resistencia en estado fundido, que después se somete a un tratamiento térmico adicional.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-10, en el que una relación molar de funcionalidades de anhídrido/peroxidicarbonato de dialquilo está en el intervalo de 1,2 - 2,5.
- 20 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peroxidicarbonato de dialquilo es peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo o peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo).
- 25 13. Formulación que comprende un peroxidicarbonato de dialquilo, un anhídrido o su correspondiente ácido policarboxílico, y opcionalmente una matriz portadora sólida polimérica o inerte, en la que la concentración de anhídrido y ácido policarboxílico es del 15-65 % en peso, basándose en el peso combinado de anhídrido, ácido policarboxílico, y peroxidicarbonato de dialquilo, y en la que el anhídrido se selecciona del grupo que consiste en monoanhídridos de fórmula (I), bisanhídridos y oligoanhídridos,



- 30 en la que R¹ se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R² se selecciona de hidrógeno y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R³ se selecciona de hidrógeno, grupos hidroxilo y cadenas de hidrocarburos saturados, insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos con de 2 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos que contienen oxígeno, R¹ y R² o R¹ y R³ se pueden conectar para formar un anillo aromático, un anillo alifático saturado o insaturado, o un anillo heterocíclico, n = 0 si R¹ y R² forman un anillo aromático; n = 1 si R¹ y R² no forman un anillo aromático.
- 35