

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 873 498**

51 Int. Cl.:

B29C 48/40	(2009.01)
B29C 48/76	(2009.01)
B29C 48/875	(2009.01)
B29C 48/92	(2009.01)
C08J 3/20	(2006.01)
C08K 5/134	(2006.01)
C08K 5/1545	(2006.01)
C08K 5/526	(2006.01)
B29C 48/69	(2009.01)
B29K 23/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2015 PCT/US2015/037616**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200586**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2015 E 15745604 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3160713**

54 Título: **Polipropileno de alta resistencia en estado fundido y proceso de extrusión para la conservación de la resistencia en estado fundido**

30 Prioridad:

25.06.2014 US 201462016722 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2021

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (50.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US y
BASF SE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PEHLERT, GEORGE, J.;
ZHAO, MOSHA, H. y
KING, ROSWELL E.**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

ES 2 873 498 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polipropileno de alta resistencia en estado fundido y proceso de extrusión para la conservación de la resistencia en estado fundido

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un polipropileno mezclado en estado fundido y, en particular, a polipropileno mezclado en estado fundido combinado con antioxidantes y depuradores de radicales de alquilo y a métodos de mezclado en estado fundido del polipropileno.

10

Antecedentes

Se conoce bien el uso combinado de los denominados antioxidantes "primarios" y "secundarios" en poliolefinas y composiciones de poliolefinas. Los antioxidantes primarios comunes incluyen los denominados fenoles impedidos y los antioxidantes secundarios comunes incluyen compuestos de fósforo. Aunque estos compuestos son útiles en la prevención, por ejemplo, de la degradación inducida por rayos UV de pellas y artículos de poliolefina acabados, en determinadas situaciones, estos antioxidantes no son adecuados para mantener la resistencia en estado fundido durante el procesamiento a alta temperatura en estado fundido (por ejemplo, 232 °C, (450 °F)). Esto resulta especialmente cierto cuando se extruye un polipropileno de peso molecular alto (por ejemplo, más de 500.000 g/mol de peso molecular promedio en peso) y/o un polipropileno que tiene un componente ("cola") de peso molecular alto, donde existe un deseo particular de mantener el peso molecular y, por tanto, la resistencia en estado fundido. Lo que se necesita es una manera de extruir en estado fundido y peletizar tales tipos de composiciones que prevenga la pérdida de las propiedades deseables del polímero.

15

20

25

Las publicaciones relacionadas incluyen: Al-Malaika *et al.* "The antioxidant role of α -tocopherol in polymers II. Melt stabilising effect in polypropylene", en 64 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 145-156 (1999); Beese *et al.* "Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E", en 70 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 89-96 (2000); Al-Malaika *et al.* "The antioxidant role of vitamin E in polymers V. Separation of stereoisomers and characterisation of other oxidation products of dl- α -tocopherol formed in polyolefins during melt processing", en 73 POLY. DEGRADATION AND STABILITY 491-503 (2001); Stricker *et al.* "New Stabilizer solutions for polyolefin film grades", en la European TAPPI PLACE Conference, Roma, Italia, del 12 al 14 de mayo (2003); J.J. Fay *et al.*, "Stabilization of Polyolefins: an overview of antioxidant chemistry & effects" Baytown, Texas, presentación (16 de septiembre de 2013); B. van Beusichem *et al.*, "Introduction to Polymer Additives and Stabilization", Ciba Expert Services, Ciba Specialty Chemicals, cartel (diciembre de 2005); documento EP 1 736 506 A1; documento EP 2 014 716 A1; documento EP 2 679 630 A1; documento US 8.883.280; documento US 2005/0043450; documento US 2006/0128849; documento US 2013/0023598; documento US 2014/0308502; documento US 7.772.346; documento US 6.350.828; documento WO 2012/150019; y documento WO 98/55543. El documento WO 2009/007265 A1 divulga una mezcla para la estabilización de un polímero termoplástico basado en polipropileno. El documento US 2010/222470 A1 divulga bolsas tejidas de polipropileno jumbo fabricadas a partir de una resina de polipropileno PP500P con una distribución de peso molecular no especificada a través de SABIC.

30

35

40

Sumario

La invención se define mediante un método de mezclado en estado fundido de una composición de polipropileno según la reivindicación 1.

45

La invención también se define mediante un polipropileno mezclado en estado fundido según la reivindicación 8.

50

También se divulga un artículo según la reivindicación 11.

Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** es una representación gráfica de los efectos de la temperatura sobre la resistencia en estado fundido de los polipropilenos en la Tabla 2 en función de la relación de estirado, donde las flechas indican una mejora en la resistencia en estado fundido a una temperatura dada tras la inclusión de un depurador de radicales de alquilo con el polipropileno de base.

55

La **Figura 2** es una representación gráfica de uno de los mismos ejemplos de control y de la invención en la Tabla 2 de la temperatura en estado fundido (temperatura de la masa fundida) en función de la resistencia en estado fundido.

60

Descripción detallada

En el presente documento, se divulga un método de mezclado en estado fundido de una composición de polipropileno de una manera que conserva su resistencia en estado fundido, incluso a las temperaturas altas usadas para procesar (por ejemplo, la mezcla en estado fundido) poliolefinas de peso molecular alto, tales como al menos 210 °C o más. El

65

método comprende proporcionar un polipropileno de base que tiene un índice de fluidez (ASTM D1238, condición L a 230 °C y 2,16 kg de carga usando un indizador en estado fundido) de menos de 15 g/10 min y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 6 a 16, con al menos un fenol impedido y al menos un antioxidante de tipo fósforo y dentro del intervalo de 5 ppm a 4.000 ppm de un depurador de radicales de alquilo con respecto al peso total de los componentes. A continuación, la composición se mezcla en estado fundido a una temperatura en estado fundido de menos de 180 °C al comienzo o en la fase de la zona de alimentación de la extrusora, pero aumenta a medida que el polímero se abre paso a través de la extrusora, tal como se describe en el presente documento, hasta una temperatura en estado fundido final en la zona del troquel de al menos 210 °C. Preferentemente, el proceso de la invención es útil en la formación de pellas de un polipropileno mezclado en estado fundido, conveniente para el transporte, el almacenamiento y el procesamiento adicional, tal como mediante moldeo por inyección, termoformación, espumación, etc.

De manera deseable, el polipropileno de base útil tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 cN o dentro de un intervalo de 15 a 150 cN a 190 °C (o dentro de los intervalos que se describen en el presente documento). En cualquier realización, cuando el polipropileno de base se mezcla en estado fundido a 210, 220, 240 o 260 °C o más, el polipropileno mezclado en estado fundido resultante tiene propiedades medidas que son sustancialmente las mismas que aquellas del polipropileno de base.

Se puede usar cualquier medio para "mezclar en estado fundido" los componentes, tal como mediante extrusoras de husillo individual o doble, mezcladores por lotes y otros mezcladores conocidos en la técnica y adecuados para la formación de una masa fundida de los componentes poliméricos y la formación de una mezcla íntima de aquellos componentes, incluyendo cualquier antioxidante y/o depurador de radicales de alquilo que pueda fundirse o no a la temperatura del/de los polímero/s.

Polipropileno de base

En este caso y a lo largo de la presente memoria descriptiva, la expresión "polipropileno de base" se refiere al homopolímero o copolímero de polipropileno que es útil en el proceso de la invención de mezclado en estado fundido, que da como resultado un polímero denominado "polipropileno mezclado en estado fundido", no obstante, lo más preferentemente, su resistencia en estado fundido, medida tal como se describe a continuación, es la misma o únicamente ligeramente menor que la resistencia en estado fundido del polipropileno de base. El "polipropileno de base" que es el más preferido en cualquier realización de la invención tiene las propiedades descritas en el presente documento y se puede preparar mediante cualquier medio conocido por aquellos expertos en la materia, pero lo más preferentemente se produce usando un catalizador que contiene succinato de Ziegler-Natta. Las propiedades a las que se hace referencia en este caso son aquellas del material de calidad de reactor antes del mezclado en estado fundido. En cualquier realización, el polipropileno de base deseable es un homopolímero de unidades derivadas de propileno o es un copolímero de propileno que comprende dentro del intervalo del 0,20 o 0,40 o 0,80 % en peso al 1,0 o 2,0 o 4,0 o 6,0 % en peso, en peso del polipropileno de base, de unidades derivadas de etileno o α -olefina C₄ a C₁₂, lo más preferentemente unidades derivadas de etileno, 1-buteno o 1-hexeno, siendo el resto unidades derivadas de propileno.

Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados para producir los polipropilenos de base útiles incluyen los sistemas de catalizador soportado en titanio sólido descritos en los documentos US 4.990.479, y US 5.159.021 y WO 00/63261 y otros. Brevemente, el catalizador de Ziegler-Natta se puede obtener mediante: (1) la suspensión de un compuesto de dialcoxi magnesio en un hidrocarburo aromático que es líquido a temperaturas ambiente; (2) la puesta en contacto de la composición de hidrocarburo de dialcoxi magnesio con un haluro de titanio y con un diéster de un ácido dicarboxílico aromático; y (3) la puesta en contacto de la composición de hidrocarburo de dialcoxi magnesio funcionalizado resultante de la Etapa (2) con haluro de titanio adicional.

El "sistema de catalizador" típicamente incluye un componente de catalizador de titanio sólido que comprende titanio, así como magnesio, halógeno, un donador de electrones "interno" no aromático y al menos uno, preferentemente dos o más donadores de electrones "externos". El componente de catalizador de titanio sólido, también conocido como catalizador de Ziegler-Natta, se puede preparar mediante la puesta en contacto de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio y al menos el donador de electrones interno. Los ejemplos del compuesto de titanio usado en la preparación del componente de catalizador de titanio sólido incluyen compuestos de titanio tetravalente que tienen la Fórmula (I):



en donde R es un grupo hidrocarbilo, X es un átomo de halógeno y n es de 0 a 4.

La expresión "radical de hidrocarbilo", el término "hidrocarbilo" y la expresión "grupo hidrocarbilo" se usan indistintamente en todo el presente documento, a menos que se especifique de otro modo. Para los fines de la presente divulgación, un radical de hidrocarbilo se define como radicales C₁ a C₂₀, o radicales C₁ a C₁₀, o radicales C₆ a C₂₀ o radicales C₇ a C₂₀ que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos (aromáticos o no aromáticos), cuando proceda; e incluye radicales de hidrocarbilo sustituidos con otros radicales de hidrocarbilo y/o uno o más grupos funcionales que

comprenden elementos de los Grupos 13 - 17 de la tabla periódica de los elementos. Además, dos o más de tales radicales de hidrocarbilo pueden formar entre sí un sistema de anillos condensados, incluyendo sistemas de anillos condensados parcial o totalmente hidrogenados, que pueden incluir radicales heterocíclicos.

- 5 Preferentemente, el compuesto de titanio que contiene halógeno es un tetrahaluro de titanio o tetracloruro de titanio. Los compuestos de titanio se pueden usar de manera individual o en combinación entre sí. El compuesto de titanio se puede diluir con un compuesto de hidrocarburo o un compuesto de hidrocarburo halogenado. Los ejemplos no limitantes incluyen tetrahaluros de titanio, tales como $TiCl_4$, $TiBr_4$ y/o TiI_4 ; trihaluros de alcoxi titanio, incluyendo $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ y/o $Ti(O-iso-C_4H_9)Br_3$; dihaluros de dialcoxitanio, incluyendo $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ y/o $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; monohaluros de trialcoxitanio, incluyendo $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ y/o $Ti(OC_2H_5)_3Br$; y/o tetraalcoxi titanios, incluyendo $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ y/o $Ti(O-n-C_4H_9)_4$.

- 15 Preferentemente, el compuesto de magnesio a usar en la preparación del componente de catalizador de titanio sólido incluye un compuesto de magnesio que tiene capacidad de reducción y/o un compuesto de magnesio que no tiene capacidad de reducción. Los compuestos de magnesio adecuados que tienen capacidad de reducción pueden ser, por ejemplo, compuestos de magnesio que tienen un enlace de magnesio-carbono o un enlace de magnesio-hidrógeno. Los ejemplos adecuados de tales compuestos de magnesio reducibles incluyen haluros de dimetil magnesio, dietil-magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio, diamil magnesio, dihexitil magnesio, didecil magnesio, cloruro de etilo de magnesio, cloruro de propilo de magnesio, cloruro de butilo de magnesio, cloruro de hexilo de magnesio, cloruro de amilo de magnesio, butil etoxi magnesio, etil butil magnesio y/o butil magnesio. Estos compuestos de magnesio se pueden usar de manera individual o estos pueden formar complejos con el cocatalizador de organoaluminio, tal como se describe en el presente documento. Estos compuestos de magnesio pueden ser un líquido o un sólido.

- 25 Los ejemplos adecuados de compuestos de magnesio que no tienen capacidad de reducción incluyen haluros de magnesio, tales como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio y fluoruro de magnesio; haluros de alcoxi magnesio, tales como cloruro de metoxi de magnesio, cloruro de etoxi de magnesio, cloruro de isopropoxi de magnesio, cloruro de fenoxi de magnesio y cloruro de metilfenoxi de magnesio; magnesios de alcoxi, tales como magnesio de etoxi, magnesio de isopropoxi, magnesio de butoxi, magnesio de n-octoxi y magnesio de 2-etilhexoxi; magnesios de ariloxi, tales como magnesio de fenoxi y magnesio de dimetilfenoxi; y/o carboxilatos de magnesio, tales como laurato de magnesio y estearato de magnesio.

- 35 Los compuestos de magnesio no reducibles pueden ser compuestos derivados de los compuestos de magnesio que tienen capacidad de reducción o pueden ser compuestos derivados en el momento de la preparación del componente de catalizador. Los compuestos de magnesio que no tienen capacidad de reducción se pueden derivar de los compuestos que tienen capacidad de reducción mediante, por ejemplo, la puesta en contacto de los compuestos de magnesio que tienen capacidad de reducción con compuestos de polisiloxano, compuestos de silano que contienen halógeno, compuestos de aluminio que contienen halógeno, ésteres, alcoholes y similares.

- 40 Los compuestos de magnesio que tienen capacidad de reducción y/o los compuestos de magnesio que no tienen capacidad de reducción pueden ser complejos de los compuestos de magnesio anteriores con otros metales o mezclas de los mismos con otros compuestos de metal. Estos también pueden ser mezclas de dos o más tipos de los compuestos anteriores. Además, se pueden usar los compuestos de magnesio que contienen halógeno, incluyendo cloruro de magnesio, cloruros de alcoxi magnesio y cloruros de ariloxi magnesio.

- 50 Los catalizadores de Ziegler-Natta soportados se pueden usar en combinación con un cocatalizador, también denominado en el presente documento cocatalizador de Ziegler-Natta. Los compuestos que contienen al menos un enlace de aluminio-carbono en la molécula se pueden utilizar como cocatalizadores, también denominados en el presente documento cocatalizador de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos de organoaluminio de Fórmula (II) general:



- 55 en donde R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y cada uno representa un radical de hidrocarbilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono o de 1 a 4 átomos de carbono; X representa un átomo de halógeno; y m es 1, 2 o 3; n es 0, 1 o 2; p es 0, 1, 2 o 3; y q es 0, 1 o 2; y en donde $m+n+p+q = 3$.

- 60 Otros compuestos de organoaluminio adecuados incluyen compuestos alquilados complejos de metales del Grupo I (tabla periódica, litio, etc.) y aluminio representados mediante la Fórmula (III) general:



- 65 en donde M^1 es el metal del Grupo I, tal como Li, Na o K y R^1 es tal como se define en la Fórmula (II).

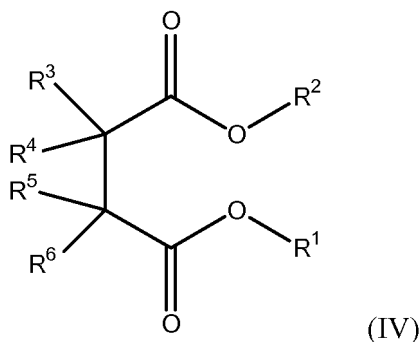
Los ejemplos adecuados de los compuestos de organoaluminio incluyen trialquil aluminios, tales como trimetil

aluminio, trietil aluminio y tributil aluminio; trialquenil aluminios, tales como triisoprenil aluminio; alcóxidos de dialquil aluminio, tales como etóxido de dietil-aluminio y etóxido de dibutil aluminio; sesquialcóxidos de alquil aluminio, tales como sesquietóxido de etil aluminio y sesqui-butóxido de butil aluminio; alquil aluminios parcialmente alcoxilados que tienen una composición promedia representada mediante la Fórmula general $R^{1,2,5}Al(OR^2)_{0,5}$; alquil aluminios parcialmente halogenados, por ejemplo, dihaluros de alquil aluminio, tales como dicloruro de etil aluminio, dicloruro de propil aluminio y dibromuro de butil aluminio; alquil aluminios parcialmente hidrogenados, por ejemplo, dihidruros de alquil aluminio, tales como dihidruro de etil aluminio y dihidruro de propil aluminio; y alquil aluminios parcialmente alcoxilados y halogenados, tales como etoxicloruro de etil aluminio, butoxicloruro de butil aluminio y etoxibromuro de etil aluminio.

Los donadores de electrones están presentes con los componentes de metal descritos anteriormente en la formación del catalizador adecuado para la producción de los polipropilenos de base descritos en el presente documento. Los donadores de electrones tanto "internos" como "externos" son deseables para la formación del catalizador adecuado para la preparación del polipropileno de base descrito en el presente documento. Más particularmente, el donador de electrones interno se puede usar en la reacción de formación del catalizador cuando el haluro de metal de transición se hace reaccionar con el hidruro de metal o alquilo de metal. Los ejemplos de donadores de electrones internos adecuados incluyen aminas, amidas, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, estilbenos, arsinas, fosforamidas, tioéteres, tioésteres, aldehídos, alcoholatos y sales de ácidos orgánicos.

Más preferentemente, el donador interno es no aromático. El donador de electrones interno no aromático puede comprender una amina alifática, una amida, un éster, un éter, una cetona, un nitrilo, una fosfina, una fosforamida, un tioéter, un tioéster, un aldehído, un alcoholato, un ácido carboxílico o una combinación de los mismos.

Incluso más preferentemente, el donador de electrones interno no aromático comprende un diéster C_1 a C_{20} de un ácido dicarboxílico C_2 a C_{10} sustituido o no sustituido. El donador de electrones interno no aromático puede ser un succinato de acuerdo con la Fórmula (IV):



en donde R^1 y R^2 son, independientemente, radicales de hidrocarbilo de cicloalquilo, alquenilo o alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado;

R^3 a R^6 son, independientemente, hidrógeno, halógeno o radicales de hidrocarbilo de cicloalquilo, alquenilo o alquilo C_1 - C_{20} , en donde los radicales R^3 a R^6 no se unen entre sí, en donde al menos dos de los radicales R^3 a R^6 se unen para formar un radical divalente cíclico o una combinación de los mismos.

Los grupos R^3 a R^5 de Fórmula (IV) pueden ser hidrógeno y R^6 puede ser un radical seleccionado del grupo que consiste en un radical de alquilo o cicloalquilo primario ramificado, secundario o terciario que tenga de 3 a 20 átomos de carbono.

El donador interno puede ser un compuesto de succinato no aromático monosustituido. Los ejemplos adecuados incluyen dietil-secbutilsuccinato, dietilhexilsuccinato, dietil-ciclopropilsuccinato, dietil-trimetilsililsuccinato, dietilmetoxisuccinato, dietil-ciclohexilsuccinato, dietil-(ciclohexilmetil) succinato, dietil-t-butilsuccinato, dietil-isobutilsuccinato, dietilisopropilsuccinato, dietil-neopentilsuccinato, dietilisopentilsuccinato, dietil-(1,1,1-trifluoro-2-propil) succinato, diisobutil-sec-butilsuccinato, diisobutilhexilsuccinato, diisobutil-ciclopropilsuccinato, di-isobutil-trimetilsililsuccinato, diisobutil-metoxisuccinato, diisobutil-ciclohexilsuccinato, diisobutil-(ciclohexilmetil) succinato, diisobutil-t-butilsuccinato, diisobutil-isobutilsuccinato, diisobutil-isopropilsuccinato, diisobutil-neopentilsuccinato, diisobutil-isopentilsuccinato, diisobutil-(1,1,1-trifluoro-2-propil) succinato, dineopentil-sec-butilsuccinato, dineopentil hexilsuccinato, dineopentil ciclopropilsuccinato, dineopentil trimetilsililsuccinato, dineopentil metoxisuccinato, dineopentil ciclohexilsuccinato, dineopentil (ciclohexilmetil) succinato, dineopentil t-butilsuccinato, dineopentil isobutilsuccinato, dineopentil isopropilsuccinato, dineopentil neopentilsuccinato, dineopentil iso-pentilsuccinato y/o dineopentil (1,1,1-trifluoro-2-propil) succinato.

El donador de electrones interno que tiene una estructura consistente con la Fórmula (IV) puede comprender al menos dos radicales de R^3 a R^6 , que son diferentes del hidrógeno y se seleccionan de grupos hidrocarbilo de cicloalquilo, alquenilo y/o alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, que pueden contener heteroátomos. Dos radicales diferentes del

5 hidrógeno se pueden conectar al mismo átomo de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen succinatos disustituídos en 2,2 que incluyen dietil-2,2-dimetilsuccinato, dietil-2-etil-2-metilsuccinato, dietil-2-(ciclohexilmetil)-2-isobutilsuccinato, dietil-2-ciclopentil-2-n-propilsuccinato, dietil-2,2-diisobutilsuccinato, dietil-2-ciclohexil-2-etilsuccinato, dietil-2-isopropil-2-metilsuccinato, dietil-2,2-diisopropil-dietil-2-isobutil-2-etilsuccinato, dietil-2-(1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-metilsuccinato, dietil-2-isopentil-2-isobutilsuccinato, diisobutil-2,2-dimetilsuccinato, diisobutil-2-etil-2-metilsuccinato, diisobutil-2-(ciclohexilmetil)-2-isobutilsuccinato, diisobutil-2-ciclopentil-2-n-propilsuccinato, diisobutil-2,2-diisobutilsuccinato, diisobutil-2-ciclohexil-2-etilsuccinato, diisobutil-2-isopropil-2-metilsuccinato, diisobutil-2-isobutil-2-etilsuccinato, diisobutil-2-(1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-metilsuccinato, diisobutil-2-isopentil-2-isobutilsuccinato, diisobutil-2,2-diisopropilsuccinato, dineopentil-2,2-dimetilsuccinato, dineopentil-2-etil-2-metilsuccinato, dineopentil-2-(ciclohexilmetil)-2-isobutilsuccinato, dineopentil-2-ciclopentil-2-n-propilsuccinato, dineopentil-2,2-diisobutilsuccinato, dineopentil-2-ciclohexil-2-etilsuccinato, dineopentil-2-isopropil-2-metilsuccinato, dineopentil-2-isobutil-2-etilsuccinato, dineopentil-2-(1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-metilsuccinato, dineopentil 2,2-diisopropilsuccinato y/o dineopentil 2-isopentil-2-isobutilsuccinato.

15 Los al menos dos radicales diferentes del hidrógeno se pueden conectar a diferentes átomos de carbono entre R³ y R⁶ en la Fórmula (IV). Los ejemplos incluyen R³ y R⁵ o R⁴ y R⁶. Los compuestos de succinato no aromático adecuados, tales como este, incluyen: dietil-2,3-bis(trimetilsilil) succinato, dietil-2,2-sec-butil-3-metilsuccinato, dietil-2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato, dietil-2,3-bis (2-etilbutil) succinato, dietil-2,3-dietil-2-isopropilsuccinato, dietil-2,3-diisopropil-2-metilsuccinato, dietil-2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, dietil-2,3-diisopropilsuccinato, dietil-2,3-bis(ciclohexilmetil) succinato, dietil-2,3-di-t-butilsuccinato, dietil-2,3-diisobutilsuccinato, dietil-2,3-dineopentilsuccinato, dietil-2,3-diisopentilsuccinato, dietil-2,3-(1-trifluorometil-etil) succinato, dietil-2-isopropil-3-isobutilsuccinato, dietil-2-t-butil-3-isopropilsuccinato, dietil-2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato, dietil-2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato, dietil-2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato, dietil-2,2,3,3-tetrametilsuccinato, dietil-2,2,3,3-tetraetilsuccinato, dietil-2,2,3,3-tetrapropilsuccinato, dietil-2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato, diisobutil-2,3-bis(trimetilsilil) succinato, diisobutil-2,2-sec-butil-3-metilsuccinato, diisobutil-2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato, diisobutil-2,3-bis(2-etilbutil) succinato, diisobutil-2,3-dietil-2 isopropilsuccinato, diisobutil-2,3-diisopropil-2-metilsuccinato, diisobutil-2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, diisobutil-2,3-diisopropilsuccinato, diisobutil-2,3-bis(ciclohexilmetil) succinato, diisobutil-2,3-di-t-butilsuccinato, diisobutil-2,3-diisobutilsuccinato, diisobutil-2,3-dineopentilsuccinato, diisobutil-2,3-diisopentilsuccinato, diisobutil-2,3-(1,1,1-trifluoro-2-propil) succinato, diisobutil-2,3-n-propilsuccinato, diisobutil-2-isopropil-3-isobutilsuccinato, diisobutil-2-terbutil-3-isopropilsuccinato, diisobutil-2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato, diisobutil-2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato, diisobutil-2-n-propil-3-(ciclohexilmetil) succinato, diisobutil-2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato, diisobutil-2,2,3,3-tetrametilsuccinato, diisobutil-2,2,3,3-tetraetilsuccinato, diisobutil-2,2,3,3-tetrapropilsuccinato, diisobutil-2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato, dineopentil-2,3-bis(trimetilsilil) succinato, dineopentil-2,2-di-secbutil-3-metilsuccinato, dineopentil 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato, dineopentil-2,3-bis(2-etilbutil) succinato, dineopentil 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato, dineopentil-2,3-diisopropil-2-metilsuccinato, dineopentil-2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, dineopentil-2,3-diisopropilsuccinato, dineopentil-2,3-bis(ciclohexilmetil) succinato, dineopentil-2,3-di-t-butilsuccinato, dineopentil-2,3-diisobutilsuccinato, dineopentil-2,3-dineopentilsuccinato, dineopentil-2,3-diisopentilsuccinato, dineopentil 2,3-(1,1,1-trifluoro-2-propil) succinato, dineopentil-2,3-n-propilsuccinato, dineopentil-2-isopropil-3-isobutilsuccinato, dineopentil-2-t-butil-3-isopropilsuccinato, dineopentil-2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato, dineopentil-2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato, dineopentil-2-n-propil-3-(ciclohexilmetil) succinato, dineopentil 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato, dineopentil-2,2,3,3-tetrametilsuccinato, dineopentil 2,2,3,3-tetraetilsuccinato, dineopentil-2,2,3,3-tetrapropilsuccinato y/o dineopentil-2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato.

45 El donador de electrones de acuerdo con la Fórmula (IV) puede incluir dos o cuatro de los radicales R³ a R⁶ unidos al mismo átomo de carbono que se conectan entre sí para formar un radical multivalente cíclico. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen 1-(etoxicarbonil)-1-(etoxiacetil)-2,6-dimetilciclohexano, 1-(etoxicarbonil)-1-(etoxiacetil)-2,5-dimetilciclopentano, 1-(etoxicarbonil)-1-(etoxiacetilmetil)-2-metilciclohexano y/o 1-(etoxicarbonil)-1-(etoxi(ciclohexil)acetil)ciclohexano.

50 Preferentemente, el donador de electrones interno se puede seleccionar del grupo que consiste en dietil-2,3-diisopropilsuccinato, diisobutil-2,3-diisopropilsuccinato, di-n-butil-2,3-diisopropilsuccinato, dietil-2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, diisobutil-2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, diisobutil-2,2-dimetilsuccinato, dietil-2,2-dimetilsuccinato, dietil-2-etil-2-metilsuccinato, diisobutil-2-etil-2-metilsuccinato, dietil-2-(ciclohexilmetil)-3-etil-3-metilsuccinato, diisobutil-2-(ciclohexilmetil)-3-etil-3-metilsuccinato y combinaciones de los mismos.

55 Junto con un donador interno, también se pueden usar dos o más donadores de electrones externos en combinación con un catalizador. Los donadores de electrones externos incluyen, pero sin limitación, compuestos de silicio orgánico, por ejemplo, tetraetoxisilano (TEOS), metilciclohexildimetoxisilano (MCMS), propiltrietoxisilano (PTES) y diciclopentidimetoxisilano (DCPMS). Se describen los donadores de electrones de tipo interno y externo, por ejemplo, en el documento US 4535068; el documento US 4.218.339; el documento US 4.395.360; el documento US 4.328.122; el documento US 4.473.660; el documento US 5.652.303; y el documento US 6.087.459. Los donadores de electrones externos actúan para controlar la estereorregularidad, que afecta a la cantidad de polímeros isotácticos frente a atácticos producidos en un sistema dado. El polímero isotáctico más estereorregular es más cristalino, lo que conduce a un material con un módulo de flexión más alto. Los polímeros isotácticos de alta cristalinidad también presentan MFR más bajos, como consecuencia de una respuesta al hidrógeno reducida durante la polimerización. La capacidad de estereorregulación y la respuesta al hidrógeno de un donador de electrones externo dado están relacionadas directa

e inversamente. Por ejemplo, el donador de DCPMS tiene una respuesta al hidrógeno sustancialmente más baja que el donador de PTES, pero produce un nivel de estereoregularidad significativamente más alto que el PTES.

Uno o más de los donadores de electrones externos pueden comprender un compuesto de silicio orgánico de Fórmula (V) general:



en donde R^1 y R^2 , independientemente, representan un radical de hidrocarbilo y n es 1, 2 o 3.

Los ejemplos de los compuestos de silicio orgánico adecuados incluyen trimetilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, diisopropildietoxisilano, t-butilmetil-n-dietoxisilano, t-butilmetidietoxisilano, t-amilmetidietoxisilano, difenildimetoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, difenildietoxisilano, bis-*o*-tolildimetoxisilano, bis-*m*-tolildimetoxisilano, bis-*p*-tolildimetoxisilano, bis-*p*-tolildimetoxisilano, bisetilfenildimetoxisilano, dicitclohexildietoxisilano, ciclohexilmetil-dimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, vinil-trimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, deciltrimetoxisilano, deciltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, [gamma]-cloropropiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, t-butiltriethoxisilano, n-butiltriethoxisilano, iso-butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, clorotriethoxisilano, viniltributoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, 2-norbornanotriethoxisilano, 2-norbornanometildimetoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, trimetil-fenoxisilano, metilaliloxisilano, viniltris(betametoxietoxisilano), viniltriacetoxisilano y/o dimetiltetraetoxidisiloxano.

Los ejemplos adecuados de los compuestos de silicio orgánico en los que n es 0, 1 o 3 incluyen trimetilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, metil-fenildimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, t-butil-metildimetoxisilano, t-butilmetidietoxisilano, t-amilmetidietoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, propiltrimetoxisilano, decil-trimetoxisilano, deciltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltributoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, 2-norbornanotrimetoxisilano y/o 2-norbornanotriethoxisilano.

Preferentemente, los donadores de electrones externos se seleccionan de uno cualquiera o más de metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, propiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, deciltriethoxisilano, propiltriethoxisilano, butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltributoxisilano y/o ciclohexiltrimetoxisilano.

Los compuestos de silicio orgánico divulgados anteriormente se pueden usar de tal manera que se añada un compuesto capaz de transformarse en tal compuesto de silicio orgánico en el momento de la polimerización o polimerización preliminar de una olefina y se pueda formar el compuesto de silicio orgánico *in situ* durante la polimerización o la polimerización preliminar de la olefina.

Más particularmente, la producción del polipropileno de base puede incluir el uso de dos donadores de electrones externos. Los dos donadores de electrones externos se pueden seleccionar de cualquiera de los donadores de electrones externos descritos en el presente documento. No obstante, en una realización particular, el primer donador de electrones externo tiene la Fórmula $R^1_2Si(OR^2)_2$, en donde cada R^1 es, independientemente, un radical de hidrocarbilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono en el que el carbono adyacente al Si es un átomo de carbono secundario o terciario y en donde cada R^2 es, independientemente, un radical de hidrocarbilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono; y el segundo donador de electrones externo tiene la Fórmula $R^3_nSi(OR^4)_{4-n}$, en donde cada R^3 y R^4 son, independientemente, un radical de hidrocarbilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono y n es 1, 2 o 3; en donde el segundo donador de electrones externo es diferente del primer donador de electrones externo.

El primer donador de electrones externo y el segundo donador de electrones externo se pueden seleccionar del grupo que consiste en tetraetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, propiltriethoxisilano, dicitclopentidimetoxisilano y combinaciones de los mismos. El sistema de catalizador de Ziegler-Natta puede comprender del 2,5 % en moles a menos del 50 % en moles del primer donador de electrones externo y más del 50 % en moles de un segundo donador de electrones externo basándose en el % en moles total de donadores de electrones externos.

Los dos donadores de electrones externos A y B se pueden seleccionar de tal manera que el índice de fluidez (MFR, ASTM D1238, 2,16 kg, 230 °C) (A) del polipropileno obtenido mediante la polimerización de propileno y comonómeros opcionales en presencia del primer donador de electrones externo (A) en combinación con el componente de catalizador de titanio sólido y el componente de catalizador de compuesto de organoaluminio y el MFR (B) del polipropileno obtenido mediante la polimerización de propileno y comonómeros opcionales en presencia del segundo donador de electrones externo (B) en las mismas condiciones que en el caso de usar el donador de electrones externo (A) sigan la relación:

$$1,2 \leq \log [MFR (B)/MFR (A)] \leq 1,4.$$

Los donadores de electrones externos a usar en la preparación del componente de catalizador de donador de

electrones pueden ser los donadores de electrones que se usan en la preparación del componente de catalizador de titanio sólido. Preferentemente, cada uno de los donadores de electrones externos (A) y (B) puede comprender compuestos de silicio orgánico.

- 5 Un método para preparar un polipropileno de base en cualquier realización comprende poner en contacto monómeros de propileno (y/o comonómeros) en condiciones de polimerización de propileno, tales como las descritas en el presente documento, con un sistema de catalizador para producir un polipropileno de base que comprende al menos el 94,0, 96,0 o 98,0, o 99,0, o 99,2, o 99,6, o 99,8 o 100 % en peso de propileno en peso del polipropileno de base, una MWD de 6 a 16 (o tal como se describe en el presente documento) y una resistencia en estado fundido de al menos 15 o 20 10 o 30 o 40 o 50 cN o dentro de un intervalo de 10 o 20 o 30 o 40 cN a 50 o 60 u 80 o 150 cN a 190 °C, determinada usando un reómetro extensional a 190 °C (descrito más adelante), en donde el sistema de catalizador comprende preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta que comprende un donador de electrones interno no aromático; y un primer y un segundo donadores de electrones externos que comprenden diferentes compuestos de organosilicio. El primer donador de electrones externo puede tener la Fórmula $R^1_2Si(OR^2)_2$, en donde cada R^1 es, independientemente, 15 un radical de hidrocarbilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono en el que el carbono adyacente al Si es un átomo de carbono secundario o terciario y en donde cada R^2 es, independientemente, un radical de hidrocarbilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono; y el segundo donador de electrones externo tiene la Fórmula $R^3_nSi(OR^4)_4-n$, en donde cada R^3 y R^4 son, independientemente, un radical de hidrocarbilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, n es 1, 2 o 3 y el segundo donador de electrones externo es diferente del primer donador de electrones 20 externo.

El proceso de polimerización de acuerdo con la presente divulgación puede incluir poner en contacto propileno y el sistema de catalizador en condiciones de polimerización. El proceso de polimerización puede incluir una etapa de polimerización preliminar. La polimerización preliminar puede incluir la utilización del sistema de catalizador de Ziegler-Natta que comprende el donador de electrones interno no aromático en combinación con al menos una porción del cocatalizador de organoaluminio, en donde está presente al menos una porción de los donadores de electrones 25 externos, en donde el sistema de catalizador se usa en una concentración más alta que la utilizada en el proceso de polimerización "principal" posterior.

30 La concentración del sistema de catalizador en la polimerización preliminar puede ser de 0,01 a 200 milimoles o más preferentemente de 0,05 a 100 milimoles, calculada como un átomo de titanio, por litro de un medio de hidrocarburo inerte. El cocatalizador de organoaluminio puede estar presente en una cantidad suficiente para producir de 0,1 a 500 g, o más preferentemente de 0,3 a 300 g, de un polímero por gramo del catalizador de titanio presente y puede estar presente de 0,1 a 100 mol, o más preferentemente de 0,5 a 50 mol, por mol del átomo de titanio presente en el 35 componente de catalizador.

La polimerización preliminar se puede llevar a cabo en condiciones suaves en un medio de hidrocarburo inerte en el que están presentes una olefina y los componentes de catalizador. Los ejemplos del medio de hidrocarburo inerte usado incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etileno y clorobenceno; y mezclas de los mismos. La olefina usada en la polimerización preliminar puede ser la misma que la olefina a usar en la polimerización principal. 40

45 La temperatura de reacción para la polimerización preliminar puede ser un punto en el que la polimerización preliminar resultante no se disuelva sustancialmente en el medio de hidrocarburo inerte, que puede ser de -20 a +100 °C, o de -20 a +80 °C o de 0 a 40 °C.

50 Durante la polimerización preliminar, se puede usar un agente de control del peso molecular, tal como hidrógeno. El agente de control del peso molecular se puede usar deseablemente en tal cantidad que el polímero obtenido mediante polimerización preliminar tenga propiedades consistentes con el producto pretendido. La polimerización preliminar se puede llevar a cabo de modo que se formen de 0,1 a 1.000 g, o más preferentemente de 0,3 a 300 g, de un polímero por gramo de catalizador de titanio.

55 La polimerización de la olefina se puede llevar a cabo en fase gaseosa, fase líquida, fase a granel, fase de suspensión o cualquier combinación de las mismas. En particular, la polimerización se puede llevar a cabo mediante polimerización en suspensión, en donde el hidrocarburo inerte se puede usar como disolvente de reacción o se puede usar como disolvente una olefina líquida en las condiciones de reacción.

60 El proceso de polimerización puede incluir poner en contacto el componente de catalizador de titanio, el donador de electrones interno, el cocatalizador de organoaluminio y los dos donadores de electrones externos entre sí en el momento de la polimerización principal, antes de la polimerización principal, por ejemplo, en el momento de la polimerización preliminar, o una combinación de los mismos. En la puesta en contacto de los mismos antes de la polimerización principal, dos o más de estos componentes se pueden seleccionar y poner en contacto libremente. Dos 65 o más de los componentes se pueden poner en contacto individual o parcialmente y, a continuación, se pueden poner en contacto entre sí en total para producir el sistema de catalizador.

Los componentes del sistema de catalizador se pueden poner en contacto entre sí antes de la polimerización en una atmósfera gaseosa inerte, los componentes de catalizador individuales se pueden poner en contacto entre sí en una atmósfera de olefina o cualquier combinación de los mismos. Asimismo, se puede usar hidrógeno durante la polimerización para controlar el peso molecular y otras propiedades del polímero resultante.

Las condiciones de polimerización pueden incluir una temperatura de polimerización de 20 a 200 °C, o más preferentemente de 50 a 180 °C, y una presión de la presión atmosférica a 100 kg/cm², o más preferentemente de 2 a 50 kg/cm². El proceso de polimerización de acuerdo con la presente divulgación se puede llevar a cabo por lotes, de manera semicontinua o de manera continua. La polimerización se puede llevar a cabo en una o más fases, usando dos o más reactores en diferentes condiciones de reacción, utilizando diferentes donadores de electrones internos, diferentes donadores de electrones externos y/o diferentes sistemas de catalizador.

El polipropileno de base de acuerdo con la presente divulgación se puede producir en un reactor continuo a granel. Se utiliza un sistema de catalizador que comprende un catalizador de titanio soportado en cloruro de magnesio de acuerdo con una o más realizaciones de la presente divulgación. La preparación del catalizador se puede llevar a cabo de manera continua *in situ* mediante la puesta en contacto de los sólidos del catalizador, el trietilaluminio y el sistema de donador de electrones externo en condiciones conocidas en la técnica para producir catalizadores estereoespecíficos activos para la polimerización de propileno. A continuación, el catalizador activado se puede alimentar de manera continua a un reactor de prepolimerización donde este se polimerizó continuamente en propileno hasta una productividad de aproximadamente 100 a 400 g de polímero/g de cat. El catalizador prepolimerizado se puede alimentar de manera continua, a continuación, a un reactor de suspensión a granel y la polimerización se puede continuar a, por ejemplo, entre 70 °C y 80 °C, durante un tiempo de permanencia de 90 a 120 minutos. La suspensión de reacción (gránulos de homopolímero en propileno a granel) se puede retirar, a continuación, del reactor y los gránulos de polímero se pueden separar continuamente del propileno líquido. A continuación, los gránulos de polímero se pueden separar del monómero que no se ha hecho reaccionar para producir un producto granular con propiedades de composición y/o mecánicas. Se puede usar hidrógeno en el reactor para controlar el índice de fluidez del polipropileno de base.

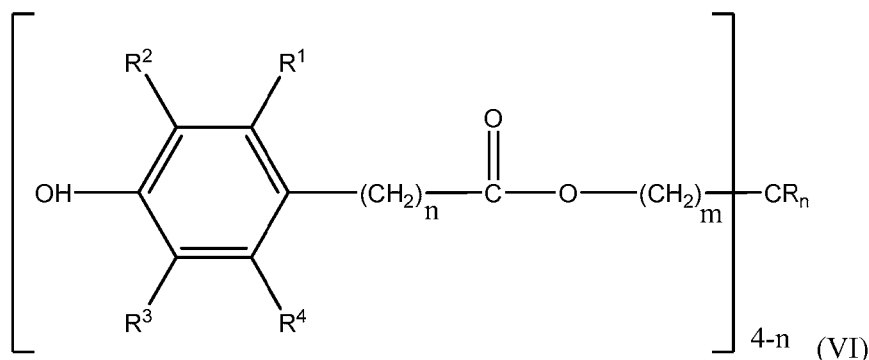
En cualquier caso, el polipropileno de base tiene propiedades deseables, tal como se describe en el presente documento. El índice de fluidez (MFR) del polipropileno de base en cualquier realización es menor de 15 o 10 u 8 o 6 o 4 g/10 min o dentro de un intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/10 min a 2 o 4 u 8 o 10 o 15 g/10 min en cualquier realización. En cualquier realización, el peso molecular promedio en peso (Mw) del polipropileno de base se encuentra dentro de un intervalo de 100.000 o 150.000 o 200.000 o 250.000 g/mol a 500.000 o 550.000 o 600.000 u 800.000 g/mol. En cualquier realización, el polipropileno de base tiene una distribución de peso molecular (MWD) de al menos 5 o 6, o dentro de un intervalo de 5 o 6 o 7 a 8 o 10 o 12 o 16. En cualquier realización, el peso molecular promedio z (Mz) de los polipropilenos de base deseables útiles en la invención se encuentra dentro del intervalo de 800.000 o 1.000.000 o 1.100.000 g/mol a 1.300.000 o 1.400.000 o 1.500.000 o 1.800.000 o 2.000.000 g/mol y la relación del peso molecular promedio z y el peso molecular promedio en peso (Mz/Mw) es mayor de 2,8, o 2,9, o 3,0 o dentro de un intervalo de 2,8 o 2,9 o 3,0 o 3,5 a 4,0 o 4,5 o 5,0, indicando los valores mayores de 2,8 una cola de peso molecular alto.

Los polipropilenos de base útiles pueden tener otras propiedades deseables. En cualquier realización, el polipropileno de base tiene una tracción a la deformación dentro de un intervalo de 20 o 25 o 30 o 25 MPa a 40 o 45 o 50 o 55 u 80 MPa. En cualquier realización, el polipropileno de base tiene un módulo de flexión secante al 1 % dentro de un intervalo de 1.800 o 1.900 o 2.000 MPa a 2.100 o 2.200 o 2.400 o 2.600 MPa. Asimismo, tal como se menciona, en cualquier realización, el polipropileno de base tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 o 20 o 30 o 40 o 50 cN o dentro de un de intervalo de 10 o 20 o 30 o 40 cN a 50 o 60 u 80 o 150 cN a 190 °C. Estos parámetros se determinan tal como se describe a continuación.

Antioxidantes y depuradores

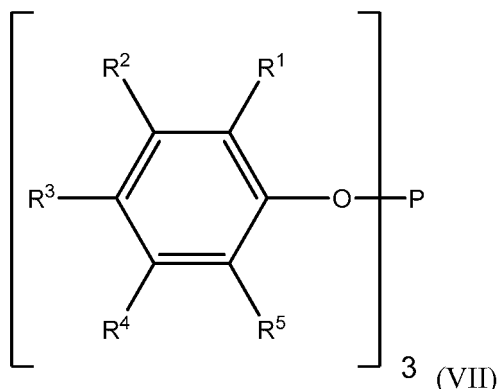
El polipropileno de base en cualquier realización se mezcla con antioxidantes de fenol impedido y de tipo fósforo y al menos un depurador de radicales de alquilo. Los antioxidantes de "fenol impedido" y "de tipo fósforo" (antioxidantes "primario" y "secundario") están bien documentados en la técnica, tal como en Stricker *et al.* "New Stabilizer solutions for polyolefin film grades", en la European TAPPI PLACE Conference, Roma, Italia, 12-14 de mayo (2003) (Ciba Specialty Chemicals); documento EP 1 736 506 A1; documento US 2005/0043450; y documento US 2006/0128849. De manera deseable, el polipropileno de base descrito en el presente documento se mezcla con al menos un fenol impedido y al menos un antioxidante de tipo fósforo y, lo más preferentemente, con un depurador de radicales de alquilo también.

Más particularmente, los antioxidantes de fenol impedido, o los antioxidantes "primarios", comprenden, en cualquier realización, compuestos que tienen la estructura HO-Ph-R, en donde "Ph" es un grupo fenilo que puede o no estar sustituido con grupos alquilo y "R" puede ser cualquier grupo que contenga alquilo, cetona o carboxilato. Una estructura particularmente preferida en cualquier realización para el antioxidante de fenol impedido se selecciona de las estructuras (VI):



5 en donde cada R¹ a R⁴ se selecciona, independientemente, de hidrógenos y alquilos C₁ a C₁₂, más preferentemente, hidrógeno y alquilos C₄ a C₁₀ y, lo más preferentemente, hidrógeno y alquilos C₃ a C₈ secundarios o terciarios; y "n" es 0, 1, 2 o 3; n y m varían, independientemente, de 1 a 5 o 10; y R es tal como se define para R¹. Un ejemplo de tal antioxidante de tipo fósforo es Irganox™ 1010 de BASF.

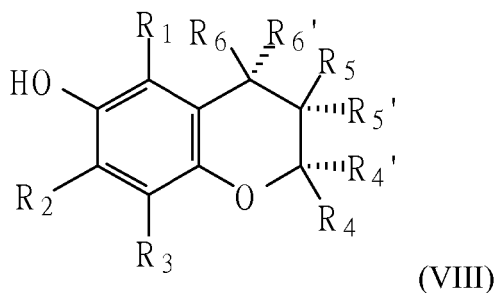
10 Más particularmente, los antioxidantes de tipo fósforo, o los antioxidantes "secundarios", comprenden en cualquier realización compuestos que tienen la estructura P(OR)₃, en donde cada R se selecciona, independientemente, de grupos hidrocarbilo, más particularmente, arilalquilos, alquilarilos, arilos y alquilos C₅ a C₂₀. Una estructura particularmente preferida en cualquier realización para el antioxidante de tipo fósforo se selecciona de las estructuras (VII):



15 en donde cada R¹ a R⁵ se selecciona, independientemente, de hidrógenos y alquilos C₁ a C₁₂, más preferentemente, hidrógeno y alquilos C₄ a C₁₀ y, lo más preferentemente, hidrógeno y alquilos C₃ a C₈ secundarios o terciarios. Un ejemplo de tal antioxidante de tipo fósforo es Irgafos™ 168 de Ciba, Inc. o BASF.

20 Preferentemente, estos antioxidantes primario y secundario están presentes independientemente en la composición de la invención o la mezcla usada en el proceso de la invención, dentro de un intervalo de 500 o 600 o 700 u 800 ppm a 1.000 o 1.200 o 1.600 o 2.000 o 2.500 o 3.000 ppm, con respecto al peso total de los componentes.

25 El depurador de radicales de alquilo se selecciona de compuestos que contienen 6-cromanol seleccionados del grupo que consiste en compuestos de Fórmula (VIII):



30 en donde

cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₆/R_{6'} se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y alquilos C₁ a C₁₀ lineales o ramificados, lo más preferentemente, hidrógeno y alquilos C₁ a C₅ lineales y ramificados y, incluso más preferentemente, se seleccionan de hidrógeno y grupos metilo; y

5 cada uno de R₄ y R₅ (y R_{4'} y R_{5'}) se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y alquilos C₁ a C₃₀ lineales o ramificados; incluso más preferentemente, uno cualquiera de R₄ o R₅ (y R_{4'} y R_{5'}) se seleccionan, independientemente, de alquilos C₈ a C₂₄ ramificados y, lo más preferentemente, uno cualquiera de R₄ o R₅ (y R_{4'} y R_{5'}) se seleccionan, independientemente, de alquilos C₁₀ a C₂₀ ramificados, en donde el otro de R₄ o R₅ es hidrógeno. Por ejemplo, cada uno de R₁, R₂ y R₃ pueden ser grupos metilo, mientras que R₅ y R₆ son hidrógenos, y R₄ es un grupo C₁₄ a C₁₈ ramificado, tal como es el caso con α-tocoferol. La estereoquímica en el carbono de R₄ no es importante y puede ser una mezcla de centros quirales.

La "ramificación" puede ser cualquier grupo alquilo, preferentemente grupos metilo, en al menos un carbono a lo largo de la cadena principal de carbono.

15 Las sustituciones o ramificaciones en la R₄ y/o R₅ más larga puede ser cualquier grupo alquilo, preferentemente grupos metilo, en al menos un carbono a lo largo de la cadena principal de carbono. El depurador de radicales de alquilo más preferible es el dl-α-tocoferol y sus sales y derivados C₁ a C₃ (cualquier grupo R₁ a R₄ y/o R₆). Un ejemplo comercial es Irganox™ E201 (3,4-dihidro-2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)-2H-1-benzopirano-6-ol, un tocoferol o "vitamina E") de BASF. El depurador de radicales de alquilo está presente en la composición de la invención, o la mezcla usada en el proceso de la invención, dentro de un intervalo de 5 o 20 o 50 o 100 ppm a 200 o 400 u 800 o 1.000 o 2.000 o 3.000 o 4.000 ppm, con respecto al peso total de los componentes.

20 La mezcla sólida de antioxidante primario, antioxidante secundario y depurador de radicales de alquilo se puede combinar adicionalmente con depuradores de ácidos, tales como estearato de calcio y/u otras sales de ácidos grasos, óxido de zinc y/o hidrotalcita natural o sintética, tal como DHT-4A. Lo más preferentemente, el/los compuesto/s depurador/es de ácidos están presentes dentro del intervalo de 400 o 500 ppm a 1.000 o 2.000 ppm, con respecto al peso total de los componentes.

30 El depurador de radicales de alquilo puede estar en forma de un líquido y/o una solución. Puede resultar deseable añadir componentes al polipropileno de base para su mezcla en estado fundido en forma sólida. Por tanto, en cualquier realización, el depurador de radicales de alquilo se forma hasta dar un sólido, ya sea mediante el mezclado con un componente "inerte", tal como otro polímero (por ejemplo, un polipropileno, un polietileno o una combinación de los mismos), una carga, tal como talco o sílice, u otros ingredientes, tales como los otros antioxidantes y/o depuradores de ácidos descritos en el presente documento. Preferentemente, el antioxidante primario, el antioxidante secundario y el depurador de radicales de alquilo se forman hasta dar una pella, una píldora o un polvo sólidos y se combinan con el polipropileno de base en tal forma sólida. Por tanto, en cualquier realización, al menos dos de los ingredientes seleccionados del antioxidante primario, el antioxidante secundario, el depurador de radicales de alquilo, un polímero y los depuradores de ácidos se forman hasta dar un sólido, preferentemente antes del mezclado en estado fundido y, en cualquier caso, se forman hasta dar un sólido, tal como un polvo o una píldora, de modo que estos se pueden añadir de esa manera al polipropileno de base antes de su extrusión en estado fundido. Por tanto, por ejemplo, el compuesto o los compuestos de fenol impedido se pueden formar hasta dar un sólido con el depurador de radicales de alquilo, a continuación, combinar con el polipropileno de base, añadiendo el antioxidante basado en fósforo y/o el depurador de ácidos por separado. Como alternativa, el/los compuesto/s de fenol impedido y el antioxidante basado en fósforo se pueden combinar con el depurador de radicales de alquilo para formar un sólido que se puede añadir al polipropileno de base, con o sin el depurador de ácidos.

45 En cualquier realización, las composiciones de polipropileno útiles para el mezclado en estado fundido comprenden, o consisten esencialmente en, o consisten en, una mezcla del polipropileno de base con al menos un antioxidante primario, al menos un antioxidante secundario, al menos un depurador de ácidos y el depurador de radicales de alquilo. Por "consisten esencialmente en" lo que se entiende es que el polipropileno de base puede incluir estos aditivos dentro de los niveles descritos en el presente documento, así como menos del 4 % en peso, o el 2 % en peso, o el 1 % en peso o el 0,5 % en peso de otro/s aditivo/s (en peso de la composición en su conjunto), tal como se conoce en la técnica, tales como colorantes, cargas, agentes de nucleación, estabilizantes de UV, elastómeros poliméricos (por ejemplo, caucho de EP, EPDM, plastómeros), LDPE, etc.

55 **Método de mezclado en estado fundido**

60 El polipropileno de base se mezcla en estado fundido con los antioxidantes y el depurador de radicales de alquilo en condiciones para conservar su resistencia en estado fundido. En particular, el proceso y/o los aditivos se ajustan para conservar la resistencia en estado fundido mediante la reducción de la degradación de las cadenas de polímero, en particular, la porción de peso molecular alto del polipropileno de base. En una realización preferida, el método de la invención incluye combinar el polipropileno de base, los antioxidantes primario y secundario en las cantidades mencionadas anteriormente y el depurador de radicales de alquilo en la cantidad mencionada anteriormente, entre sí en cualquier orden, y mezclar en estado fundido los componentes, deseables para formar pellas de polipropileno mezclado en estado fundido. Por "mezcla en estado fundido" lo que se entiende es que los componentes se calientan tal como mediante elementos de calentamiento y/o fuerzas de cizallamiento, tales como en una extrusora de husillo

individual o doble, hasta una temperatura en estado fundido deseable. En cualquier realización, los componentes sólidos y/o líquidos se mezclan para formar una mezcla seca y se añaden a una tolva agregada a una extrusora. Preferentemente, los antioxidantes y el depurador de radicales de alquilo se forman hasta dar un sólido mediante mezclado, formación de una pella sólida u otros medios. Este sólido también puede incluir depuradores de ácidos.

5 A continuación, la mezcla se alimenta a la extrusora, tal como una extrusora de husillo individual o doble, por lo que las fuerzas de cizallamiento, con o sin calentamiento adicional del/de los cilindro/s de la extrusora, forman una masa fundida de al menos el componente de polipropileno de la mezcla y, posiblemente, uno o la totalidad de los demás componentes. Los ingredientes se mezclan íntimamente en la extrusora, al tiempo que al menos el polipropileno está en estado fundido durante algún tiempo, hasta que el material fundido sale de una zona de troquel adecuada para el corte de las pellas de polipropileno mezclado en estado fundido, al tiempo que el material se enfría.

15 En cualquier realización, la invención incluye mezclar en estado fundido el polipropileno de base y los antioxidantes en una extrusora que tiene una longitud controlada por la temperatura desde la zona de alimentación (donde el polímero entra en la extrusora, el primer 10 % de la longitud de la extrusora) hasta la zona de troquel (donde el polímero fundido sale de la extrusora, el último 10 % de la longitud de la extrusora), en donde la temperatura en estado fundido inicial en la zona de alimentación es menor de 180 °C (o tal como se describe a continuación) y la temperatura en estado fundido final en la zona de troquel de al menos 210 °C (o tal como se describe a continuación). En cualquier realización, la temperatura de la masa fundida de polímero en la zona de alimentación es preferentemente menor de 20 180 o 175 o 170 o 165 o 160 °C o dentro de un intervalo de 160 o 165 o 170 o 175 o 180 °C a 190 o 200 o 205 o 210 °C. En cualquier realización, la temperatura de la masa fundida de polímero en la zona de troquel es preferentemente de al menos 210, o 220 o 240 °C o dentro de un intervalo de 210, o 220 o 240 °C a 260 o 280 o 290 o 300 °C. Preferentemente, la extrusora está provista de un aparato de enfriamiento, tal como agua en circulación, para regular la temperatura del cilindro y, lo más preferentemente, esa temperatura se puede controlar independientemente en las diversas fases. Asimismo, se puede usar un líquido de enfriamiento, tal como agua, para 25 enfriar las pellas y extraer materiales solubles en agua de la masa fundida o las pellas en formación.

30 De manera deseable, se minimiza la contrapresión en la extrusora que se usa en el mezclado en estado fundido. En cualquier realización, un paquete de tamices está ausente en la extrusora o, si está presente, es al menos tan grueso como una malla 80 o malla 40. Asimismo, la carga del motor en la extrusora se puede reducir para reducir la contrapresión en la extrusora.

35 En cualquier realización, las propiedades del polipropileno de base después de tal tratamiento son las mismas que las propiedades antes del tratamiento con un margen del ± 2 , ± 4 , ± 6 , ± 10 , ± 15 o ± 20 % del valor original de esa propiedad medida (por ejemplo, la turbidez, la transparencia, la resistencia a la tracción, el módulo, el índice de fluidez, la resistencia en estado fundido, etc.); es decir, las propiedades medidas del polipropileno mezclado en estado fundido descrito en el presente documento se encuentran dentro de estas tolerancias con respecto a la misma propiedad medida para el polipropileno de base.

40 Determinados componentes se pueden mezclar en estado fundido con el polipropileno de base para formar una mezcla madre primaria y, a continuación, se pueden mezclar adicionalmente con otros ingredientes para formar el polipropileno mezclado en estado fundido de la invención. Por ejemplo, el polipropileno de base se puede mezclar en estado fundido con los antioxidantes primario y/o secundario para formar una mezcla madre, que se puede mezclar, posteriormente, con una cantidad deseada del depurador de radicales de alquilo. Como alternativa, se puede formar 45 una mezcla madre del polipropileno de base y el depurador de radicales de alquilo, seguido del posterior mezclado de esa mezcla madre con los antioxidantes primario y/o secundario. La mezcla en estado fundido para preparar la mezcla madre puede tener lugar a la misma temperatura o a una temperatura diferente usada para formar el polipropileno mezclado en estado fundido final.

50 De manera deseable, el oxígeno se excluye del proceso de mezclado en estado fundido, tal como mediante el cubrimiento de la zona de alimentación usada para la alimentación a la extrusora usada para realizar el mezclado en estado fundido. Como alternativa, el oxígeno se puede excluir de toda la extrusora. La exclusión de oxígeno se puede lograr mediante cualquier medio, tal como mediante el cubrimiento de la parte o las partes deseadas de la extrusora y/o el equipo agregado con un gas inerte, tal como nitrógeno, argón o alguna combinación de los mismos.

55 En cualquier realización, los compuestos formadores de radicales libres y/o los peróxidos orgánicos están ausentes de los polipropilenos mezclados en estado fundido descritos en el presente documento o, como alternativa, no se añaden como componente en el proceso de mezclado en estado fundido descrito en el presente documento (por ejemplo, peroxidocarbonatos, peróxido de dibenzoílo, etc.).

60 En cualquier caso, el mezclado en estado fundido del polipropileno de base para formar el polipropileno mezclado en estado fundido puede tener lugar con un gradiente de temperatura. En cualquier realización, al menos el polipropileno de base usado para formar el polipropileno mezclado en estado fundido se mezcla en estado fundido a través de un aparato, tal como una extrusora, que tiene una longitud (es decir, desde la zona de alimentación hasta el troquel), en donde existe un cambio de temperatura a lo largo de tal longitud desde la fase inicial de la extrusora (el primer 10 % de la longitud de la extrusora) hasta la fase final de la extrusora (el último 10 % de la longitud de la extrusora) de al 65

menos 80, u 85, o 90, o 95 °C o dentro de un intervalo de 80, u 85, o 90 °C a 95, o 100, o 105, o 110 o 120 °C. Por ejemplo, en la entrada de la extrusora, la temperatura en estado fundido del polímero fundido se encuentra dentro de un intervalo de 160 °C a 210 °C y la temperatura en estado fundido del polímero fundido en la salida (troquel) de la extrusora se encuentra dentro de un intervalo de 210 °C a 300 °C.

5

Polipropileno mezclado en estado fundido

En cualquier caso, la composición de polipropileno mezclado en estado fundido resultante es también un aspecto de la/s invención/es divulgada/s en el presente documento. El polipropileno mezclado en estado fundido tiene un MFR (230 °C/2,16 kg) de menos de 15 g/10 min y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) dentro de un intervalo de 6 a 16, en donde las propiedades del polipropileno mezclado en estado fundido son las mismas o sustancialmente las mismas que antes de su mezclado en estado fundido (el "polipropileno de base" usado para formar el polipropileno mezclado en estado fundido).

10

Por "sustancialmente las mismas" lo que se entiende es que las propiedades del polipropileno de base después de tal tratamiento son las mismas que las propiedades antes del tratamiento con un margen del ± 2 , ± 4 , ± 6 , ± 10 , ± 15 o ± 20 % del valor original de esa propiedad medida; y, más particularmente, en cualquier realización de la invención, hay una caída de menos del 20 % o 15 % o 10 % de la resistencia en estado fundido del polipropileno mezclado en estado fundido con respecto al polipropileno de base tras el mezclado en estado fundido.

15

Preferentemente, los antioxidantes primario y secundario, así como el depurador de radicales de alquilo, son una mezcla íntima con el polipropileno mezclado en estado fundido y están presentes al menos durante algún punto del proceso de mezclado en estado fundido. Resulta posible que algunos o la totalidad de uno cualquiera o más de estos componentes se puedan hacer reaccionar con especies, tales como el oxígeno, disueltas en y alrededor del polímero fundido y/o especies de carbono radicales que pueden provenir de impurezas en el sistema y/o del propio polipropileno de base. Por tanto, en cualquier realización, la invención incluye un polipropileno mezclado en estado fundido que comprende el polipropileno de base, tal como se describe en el presente documento, y que comprende, además (o que consiste esencialmente en o que consiste en), el producto de reacción de al menos un fenol impedido y al menos un antioxidante de tipo fósforo en las cantidades divulgadas en el presente documento y dentro de un intervalo de 5 ppm a 4.000 ppm de un depurador de radicales de alquilo u otras cantidades, tal como se describe en el presente documento, siendo el producto de reacción entre sí un oxigenado, un radical de carbono o combinaciones de los mismos. Por "oxigenado" lo que se entiende es oxígeno y/o un hidrocarburo que comprende uno o más átomos de oxígeno; Por "radical de carbono" lo que se entiende es cualquier cadena de hidrocarburo o polímero que tenga al menos un radical basado en carbono. Lo más preferentemente, el depurador de radicales de alquilo y los antioxidantes evitan que el polipropileno de base se haga reaccionar con cualquier radical de oxigenado o carbono, dejando, por tanto, el polipropileno de base igual que antes de su mezclado en estado fundido.

20

25

30

35

Cuando se hace referencia al "producto de reacción" lo que se entiende es el producto del antioxidante y/o depurador que se ha expuesto a temperaturas y/o esfuerzo de cizallamiento de tal manera que este se hace reaccionar químicamente consigo mismo, otros aditivos, radicales de carbono y/u oxigenados derivados, por ejemplo, de oxígeno que pueden estar dentro y alrededor de la mezcla en estado fundido. El "producto de reacción" también se puede denominar producto de descomposición. De manera deseable, el depurador de radicales de alquilo se hará reaccionar con radicales de carbono y/u oxigenado a medida que estos se formen debido a la alta temperatura y esfuerzo de cizallamiento durante el mezclado en estado fundido y evitará que aquellos radicales degraden el polipropileno de base y reduzcan su peso molecular o alteren de otro modo las propiedades del polipropileno de base. Por tanto, preferentemente, el mezclado en estado fundido da como resultado un producto de reacción de uno o más del antioxidante primario, el antioxidante secundario y el depurador de radicales de alquilo, pero no el polipropileno de base.

40

45

Sin embargo, resulta posible que alguna cantidad del polipropileno de base que se mezcle en estado fundido, incluso en presencia de los antioxidantes y depuradores, se pueda hacer reaccionar con especies radicales en la extrusora. En este caso, también se divulga el producto de reacción de (A) un polipropileno de base que tiene un MFR (230 °C/2,16 kg) de menos de 15 g/10 min y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de al menos 5, y (B) independientemente, dentro de un intervalo de 500 ppm a 3.000 ppm de al menos un antioxidante de fenol impedido, al menos un antioxidante de tipo fósforo y (C) dentro de un intervalo de 5 ppm a 4.000 ppm de un depurador de radicales de alquilo, para formar un polipropileno mezclado en estado fundido. Preferentemente, las propiedades después del mezclado en estado fundido son sustancialmente las mismas que el valor original de esa propiedad medida antes del mezclado en estado fundido.

50

55

Por tanto, el polipropileno mezclado en estado fundido tiene propiedades similares a las descritas para el polipropileno de base. El índice de fluidez (MFR) del polipropileno mezclado en estado fundido en cualquier realización es menor de 15 o 10 u 8 o 6 o 4 g/10 min o dentro de un intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/10 min a 2 o 4 u 8 o 10 o 15 g/10 min en cualquier realización. En cualquier realización, el peso molecular promedio en peso (Mw) del polipropileno mezclado en estado fundido se encuentra dentro de un intervalo de 100.000 o 150.000 o 200.000 o 250.000 g/mol a 500.000 o 550.000 o 600.000 u 800.000 g/mol. En cualquier realización, el polipropileno mezclado en estado fundido tiene una distribución de peso molecular (MWD) de al menos 6 o dentro de un intervalo de 6 o 7 a 8 o 10 o 12 o 16. En cualquier

65

realización, el peso molecular promedio z (M_z) de los polipropilenos mezclados en estado fundido deseables útiles en la invención se encuentra dentro del intervalo de 800.000 o 1.000.000 o 1.100.000 g/mol a 1.300.000 o 1.400.000 o 1.500.000 o 1.800.000 o 2.000.000 g/mol y la relación del peso molecular promedio z y el peso molecular promedio en peso (M_z/M_w) es mayor de 2,8, o 2,9 o 3,0 o dentro de un intervalo de 2,8 o 2,9 o 3,0 o 3,5 a 4,0 o 4,5 o 5,0, indicando los valores mayores de 2,8 una cola de peso molecular alto.

Los polipropilenos mezclados en estado fundido útiles pueden tener otras propiedades deseables. En cualquier realización, el polipropileno mezclado en estado fundido tiene una tracción a la deformación dentro de un intervalo de 20 o 25 o 30 o 25 MPa a 40 o 45 o 50 o 55 u 80 MPa. En cualquier realización, el polipropileno mezclado en estado fundido tiene un módulo de flexión secante al 1 % dentro de un intervalo de 1.800 o 1.900 o 2.000 MPa a 2.100 o 2.200 o 2.400 o 2.600 MPa. Además, el polipropileno mezclado en estado fundido, en cualquier realización, tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 o 20 o 30 o 40 o 50 cN o dentro de un de intervalo de 10 o 20 o 30 o 40 cN a 50 o 60 u 80 o 150 cN a 190 °C. Estos parámetros se determinan tal como se describe a continuación. Preferentemente, estas propiedades se encuentran dentro del ± 2 , ± 4 , ± 6 , ± 10 , ± 15 o ± 20 % del valor original de esa propiedad medida antes del mezclado en estado fundido.

De manera deseable, tal como se demuestra en los Ejemplos, el método de la invención permite el mezclado en estado fundido a temperaturas más altas, tales como aproximadamente 210, 220, 240, 250 o 260 °C y más altas sin degradación, preferentemente en la zona de extrusión final o de troquel, o con una degradación mínima, del polipropileno de base, lo que significa que, tal como se ha explicado anteriormente, las propiedades del polipropileno de base no cambian o únicamente cambian una pequeña cantidad tras la extrusión en estado fundido. Esto se demuestra en los datos de la Tabla 1 y gráficamente en la Figura 1, donde se puede observar que, cuando un depurador de radicales de alquilo de ejemplo, la vitamina E, se añade al polipropileno de base junto con los antioxidantes primario y secundario, la resistencia en estado fundido es comparable antes del mezclado en estado fundido ("polipropileno de base") y después ("polipropileno mezclado en estado fundido").

Las composiciones de polipropileno mezclado en estado fundido tienen muchos usos y se pueden formar mediante procesos, tales como la espumación para formar un artículo espumado, la termoformación, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado, el recubrimiento por extrusión o la unión en estado fundido/por hilado para formar diversos artículos.

Los diversos elementos descriptivos e intervalos numéricos divulgados en el presente documento para los métodos y las composiciones de la invención se pueden combinar con otros elementos descriptivos e intervalos numéricos para describir la/s invención/es; además, para un elemento dado, cualquier límite numérico superior se puede combinar con cualquier límite numérico inferior descrito en el presente documento, incluyendo los ejemplos en las jurisdicciones que permiten tales intervalos. Las características de la invención se demuestran en los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS DE REFERENCIA

El peso molecular (peso molecular promedio en peso, M_w , peso molecular promedio en número, M_n , y peso molecular promedio z , M_z) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) del polímero se determinan usando cromatografía de exclusión por tamaños. El equipo consiste en un cromatógrafo de exclusión por tamaños de alta temperatura (ya sea a través de Waters Corporation o Polymer Laboratories), con un detector de índice de refracción diferencial (DRI en inglés), un detector de dispersión de luz en línea y un viscosímetro (SEC-DRI-LS-VIS). Para los fines de las reivindicaciones, se usará el detector de DRI. Se usan tres columnas PLgel de 10 mm Mixed-B de Polymer Laboratories. El caudal nominal es de 0,5 cm³/min y el volumen de inyección nominal es de 300 μ l. Las diversas líneas de transferencia, las columnas y el refractómetro diferencial (el detector de DRI) están contenidos en un horno mantenido a 135 °C. El disolvente para el experimento de SEC se prepara mediante la disolución de 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de calidad de reactivo. A continuación, la mezcla de TCB se filtra a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 μ m y, posteriormente, a través de un filtro de teflón de 0,1 μ m. A continuación, el TCB se desgasifica con un desgasificador en línea antes de entrar en el SEC.

Todas las formulaciones enumeradas en la Tabla 2 se compusieron en una extrusora de husillo doble Werner Pfleiderer de 30 mm. Las RPM del husillo fueron 160 y la salida típica fue de 0,00252 kg/s (20 libras/h). Las formulaciones se compusieron a las temperaturas en estado fundido diana que se muestran en la Tabla 1 (252 °C (485 °F), 260 °C (500 °F) y 271 °C (520 °F)) con una purga de nitrógeno en la tolva. El cilindro estaba equipado con un enfriador para controlar la temperatura en estado fundido de la masa fundida de polipropileno. El paquete de tamices se retiró o era al menos tan grueso como una malla 80.

El polipropileno de base seleccionado fue un homopolímero que tenía un índice de fluidez de 1,0 g/10 min, basándose en el método de la ASTM D 1238, Condición L (230 °C, 2,16 kg). En particular, el polipropileno de base usado en las formulaciones de ejemplo fue un homopolímero de unidades derivadas de propileno y se preparó usando Avant™ ZN 168 M junto con una mezcla de donador externo de propiltriétoxissilano y dicitlopentildimetoxissilano, tal como se describe en el documento US 6.087.459.

El polipropileno de base de un MFR de 1,0 tenía una MWD de 2,8 ($\pm 0,2$), una tracción a la deformación de 39 MPa (± 1) (ASTM D638, con una velocidad de cruceta de 50,8 mm/min (2,0 pulgadas/min) y una longitud de calibre de 50,8 mm (2,0 pulgadas), usando una máquina Instron), un módulo de flexión secante al 1 % de 2.050 MPa (± 15) (ASTM D790A, usando una velocidad de cruceta de 1,27 mm/min (0,05 pulgadas/min) y un intervalo de soporte de 50,8 mm (2,0 pulgadas) usando una máquina Instron) y una HDT de 125 °C (± 1) (ASTM D648, carga de 0,45 MPa (66 psi)). La MWD se calcula mediante GPC (DRI), tal como se ha indicado anteriormente.

Asimismo, el polipropileno de base tenía una resistencia en estado fundido de 50 cN (± 2). Para los fines del presente documento, la "resistencia en estado fundido" de un polímero a una temperatura particular, por ejemplo, 190 °C, se determinó con un aparato de resistencia en estado fundido de Gottfert Rheotens (por ejemplo, Gottfert Rheotens 71.97). La medición se realizó tomando el extruido de un reómetro capilar (por ejemplo, un reómetro capilar Gottfert Rheograph 2002) o de una extrusora equipada con un troquel capilar, después de haberse extruido el extruido 100 mm usando engranajes de velocidad variable y aumentando la velocidad de los engranajes a una aceleración constante (12 mm/s², partiendo de una velocidad de calibración de fuerza nula inicial de 10 mm/s) hasta que se rompe la hebra de polímero fundido. La fuerza en la hebra se midió con un balancín compensador junto con un transductor de desplazamiento variable lineal. La fuerza requerida para extender y, a continuación, romper el extruido se define como la resistencia en estado fundido. La fuerza se midió en centinewtons (cN). Se sabe en la técnica que un gráfico típico de la fuerza en función de la velocidad de la rueda incluye una "resonancia" inmediatamente antes de que se rompa la hebra. En tales casos, la fuerza de plató se aproximó a la línea media entre las oscilaciones.

Los gránulos de polipropileno de base usados en los ejemplos se combinaron con un nivel de 500 ppm de Irganox™ 1010 antes de la composición (ejemplos de extrusión en estado fundido). Durante la extrusión en estado fundido, se usaron adicionalmente los aditivos de la Tabla 2. Los porcentajes en peso y/o los valores de ppm son con respecto al peso total de los componentes (polipropileno y aditivos). También se añadieron en forma de sólidos 500 ppm de cada uno de estearato de calcio y DHT-4A. Cada uno de los antioxidantes Irganox™ e Irgafos™ mencionados en la Tabla 2 se adquirieron a través de BASF. El Revonox™ 501 se adquirió a través de Chitec Technology Co., Ltd. Finalmente, el Genox™ EP se adquirió a través de Addivant. Las temperaturas en estado fundido "reales" son aquellas medidas durante la composición/extrusión de las muestras en la Tabla 2 realizadas mediante sondas de temperatura de termopar en el último 10 % de la longitud de la extrusora cerca del troquel.

El antioxidante primario, el antioxidante secundario, el depurador de radicales de alquilo y dos depuradores de ácidos se formaron hasta dar una pella sólida y se añadieron a la extrusora con el polipropileno de base.

Las Figuras 1 y 2 muestran gráficamente la mejora de la resistencia en estado fundido tras la extrusión en estado fundido de las formulaciones de polipropileno de la invención. En particular, se puede observar que, cuando el Irganox 201 (vitamina E) está presente con el polipropileno de base tras el mezclado en estado fundido, junto con los antioxidantes primario y secundario, el polipropileno mezclado en estado fundido resultante tiene un valor de resistencia en estado fundido igual o cercano al valor que tenía antes de su mezclado en estado fundido. A 260 °C (500 °F), la resistencia en estado fundido es más alta que cuando el mezclado en estado fundido tiene lugar a 271 °C (520 °F); se puede observar que la gran caída en la resistencia en estado fundido a 271 °C (520 °F) se minimiza mediante la invención.

En la Tabla 3, se hallan ejemplos de otros polipropilenos de base deseables, en donde cada fila representa una realización diferente del "polipropileno de base" útil, tal como se describe en el presente documento.

Tabla 1. Condiciones de ejemplo de la composición de PP con aditivos en la Tabla 2

Puntos de ajuste de temperatura	°F	°C
Zona de alimentación	350	177
Zona 1 y 2	360	182
Zona 3	370	188
Zona 4 y 5	380	193
Troquel (zona de troquel)	400	204
Temperatura en estado fundido medida en o cerca del troquel	Véase la Tabla 2	Véase la Tabla 2
RPM del husillo	160	160
Salida típica, kg/s	0,00252 (20 libras/h)	0,00252 (9,1 kg/h)

Tabla 2. PP compuesto con antioxidantes y depuradores de radicales con centros en C

ID de la muestra	Fenólico A/O	Fosfito A/O	Depurador de radicales con centros en C (intensificador de AO)					Estearato de calcio (ppm)	Temperatura en estado fundido diana °C (°F)	Temperatura en estado fundido real °C (°F)	Resistencia en estado fundido de Rheotens a 190 °C (cN)
			Irgafos 168 (ppm)	Vitamina E (ppm)	Revonox 501 (ppm) (lactona)	Genox EP (hidroxilamina) (ppm)	501 (ppm)				
1-a	1.900 (ppm)	2.000 (ppm)	-	-	-	-	500	252 (485)	252 (486)	67,4	
1-b	1.900 (ppm)	2.000	-	-	-	-	500	260 (500)	260 (501)	60,8	
1-c	1.900	2.000	-	-	-	-	500	271 (520)	271 (521)	27,2	
2-a	1.900	2.000	150	-	-	-	500	252 (485)	252 (485)	72,8	
2-b	1.900	2.000	150	-	-	-	500	260 (500)	260 (501)	72,1	
2-c	1.900	2.000	150	-	-	-	500	271 (520)	271 (520)	54,8	
3-a	1.900	2.000	300	-	-	-	500	252 (485)	252 (485)	74,2	
3-b	1.900	2.000	300	-	-	-	500	260 (500)	259 (499)	68,9	
3-c	1.900	2.000	300	-	-	-	500	271 (520)	271 (521)	52,0	
4-a	1.900	2.000	-	150	-	-	500	252 (485)	252 (485)	74,0	
4-b	1.900	2.000	-	150	-	-	500	260 (500)	260 (500)	65,0	
4-c	1.900	2.000	-	150	-	-	500	271 (520)	271 (519)	37,4	
5-a	1.900	2.000	-	-	-	1.000	500	252 (485)	252 (486)	22,3	
5-b	1.900	2.000	-	-	-	1.000	500	260 (500)	259 (499)	16,9	
5-c	1.900	2.000	-	-	-	1.000	500	271 (520)	271 (520)	10,3	

Tabla 3. Propiedades de polipropilenos deseables útiles en la invención

I₂ (g/10 min)	MS (cN)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
1,9	20,5	39.408	349.553	1.054.980	8,87	3,02
1,9	15,7	37.761	369.305	1.224.945	9,78	3,32
1,4	21,9	42.084	415.998	1.549.315	9,88	3,72
1,5	24,1	64.736	402.948	1.185.285	6,22	2,94
1,9	19,8	53.051	383.417	1.204.866	7,23	3,14
1,8	15,6	65.099	441.627	1.567.715	6,78	3,55
1,9	15,9	40.986	412.247	1.500.753	10,06	3,64
1,8	21,7	64.008	446.154	1.635.636	6,97	3,67
1,8	15,9	43.658	435.706	1.639.862	9,98	3,76
1,9	16	52.317	425.363	1.480.536	8,13	3,48
1,9	15,5	54.875	412.965	1.496.596	7,53	3,62

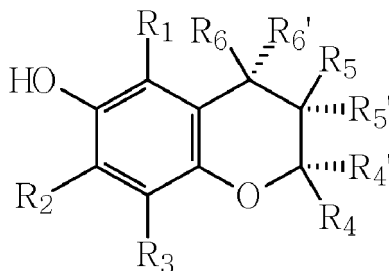
5 También se divulga el uso de antioxidantes de fenol impedido y de tipo fósforo y dentro del intervalo de 5 ppm a 4.000 ppm de un depurador de radicales de alquilo, con respecto al peso total de los componentes, para formar una composición de polipropileno adecuada para el mezclado en estado fundido, tal como se ha descrito anteriormente, para formar un polipropileno mezclado en estado fundido.

10 La expresión "que consiste esencialmente en" significa que ningún otro aditivo (antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, agentes antibloqueantes, peróxidos, reticulantes, cargas) está presente en la composición, a la que se hace referencia, distinto de aquellos mencionados o, si están presentes, están presentes a un nivel no mayor del 0,5, o 1,0, o 2,0 o 4,0 % en peso en peso de la composición; y, en un proceso, "que consiste esencialmente en" significa que no está presente ninguna otra etapa de proceso importante o que afecte a las propiedades de la composición reivindicadas, de tal manera que el valor quede fuera del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de mezclado en estado fundido de una composición de polipropileno, que comprende:

- 5 proporcionar (A) un polipropileno de base que tiene un índice de fluidez de la ASTM D1238, condición L a 230 °C y 2,16 kg de carga, de menos de 15 g/10 min y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 6 a 16 y (B) al menos un antioxidante de fenol impedido y al menos un antioxidante de tipo fósforo y (C) dentro del intervalo de 5 ppm a 4.000 ppm de un depurador de radicales de alquilo con respecto al peso total de los componentes, en donde el depurador de radicales de alquilo se selecciona de compuestos que contienen 6-cromanol seleccionados del grupo que consiste en compuestos de Fórmula:



- 15 en donde cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₆/R_{6'} se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y alquilos lineales o alquilos ramificados C₁ a C₁₀; y cada uno de R₄ y R₅ y R_{4'} y R_{5'} se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y alquilos lineales o ramificados C₁ a C₃₀;

- 20 mezclar en estado fundido el polipropileno de base, los antioxidantes y depurador de radicales de alquilo en una extrusora que tiene una longitud controlada por la temperatura desde la zona de alimentación hasta la zona de troquel, en donde la temperatura en estado fundido inicial en la zona de alimentación es menor de 180 °C y la temperatura en estado fundido final en la zona de troquel de al menos 210 °C; y aislar un polipropileno mezclado en estado fundido.

- 25 2. El método de la reivindicación 1, en donde el depurador de radicales de alquilo está presente dentro del intervalo de 20 ppm a 3.000 ppm, con respecto al peso total de los componentes, y en donde el depurador de radicales de alquilo se forma hasta dar un sólido mediante su mezclado con la menos un ingrediente diferente.

- 30 3. El método de la reivindicación 1, en donde al menos dos de cualquier ingrediente seleccionado del antioxidante primario, el antioxidante secundario, el depurador de radicales de alquilo, un polímero y depuradores de ácidos se forman hasta dar un sólido antes del mezclado en estado fundido y en donde los antioxidantes de fenol impedido y de tipo fósforo están presentes, independientemente, dentro de un intervalo de 500 ppm a 3.000 ppm.

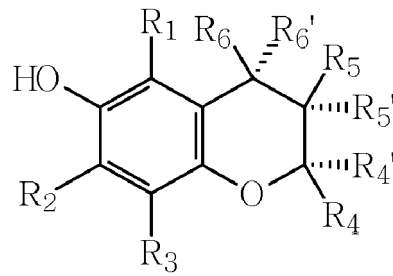
- 35 4. El método de la reivindicación 1, en donde el polipropileno de base, en primer lugar, se mezcla en estado fundido con el antioxidante de fenol impedido, el antioxidante de tipo fósforo o ambos, para formar una mezcla madre, seguido del mezclado en estado fundido con el depurador de radicales de alquilo.

5. El método de la reivindicación 1, en donde un paquete de tamices está ausente en la extrusora o, si está presente, es al menos tan grueso como una malla 80.

- 40 6. El método de la reivindicación 1, en donde el polipropileno de base tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 cN a 190 °C, en donde a 260 °C hay una caída de menos del 20 % de la resistencia en estado fundido del polipropileno mezclado en estado fundido con respecto al polipropileno de base y en donde las propiedades del polipropileno mezclado en estado fundido se encuentran dentro del ±20 % del valor original de esa propiedad medida antes del mezclado en estado fundido del polipropileno de base.

- 45 7. El método de la reivindicación 1, en donde al menos el polipropileno de base usado para formar el polipropileno mezclado en estado fundido se mezcla en estado fundido a través de un aparato que tiene una longitud, en donde hay un cambio de temperatura a lo largo de tal longitud desde la entrada de la extrusora hasta la salida de la extrusora de al menos 80 °C o en donde el polipropileno mezclado en estado fundido se espuma, termoforma, moldea por inyección, moldea por soplado, recubre por extrusión o une en estado fundido/por hilado para formar artículos.

- 50 8. Un polipropileno mezclado en estado fundido que comprende el producto de reacción de (A) un polipropileno de base que tiene un MFR a 230 °C/2,16 kg de menos de 15 g/10 min y una distribución de peso molecular Mw/Mn de 6 a 16, con (B) al menos un antioxidante de fenol impedido, (C) al menos un antioxidante de tipo fósforo, (D) dentro de un intervalo de 5 ppm a 4.000 ppm de un depurador de radicales de alquilo, en donde el depurador de radicales de alquilo se selecciona de compuestos que contienen 6-cromanol seleccionados del grupo que consiste en compuestos de Fórmula:



- 5 en donde cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₆/R_{6'} se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y alquilos lineales o alquilos ramificados C₁ a C₁₀; y
 cada uno de R₄ y R₅ y R_{4'} y R_{5'} se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y alquilos lineales o ramificados C₁ a C₃₀ y (E) un oxigenado, un radical de carbono o combinaciones de los mismos.
- 10 9. El polipropileno mezclado en estado fundido de la reivindicación 8, en donde el polipropileno mezclado en estado fundido tiene una resistencia en estado fundido de al menos 15 cN a 190 °C, en donde el polipropileno mezclado en estado fundido tiene un valor de Mz/Mw mayor de 2,8.
- 15 10. El polipropileno mezclado en estado fundido de la reivindicación 8, en donde los antioxidantes de fenol impedido y de tipo fósforo están presentes, independientemente, dentro de un intervalo de 500 ppm a 3.000 ppm.
11. Un artículo preparado a partir del polipropileno mezclado en estado fundido de la reivindicación 8, en donde el polipropileno mezclado en estado fundido se espuma, termoforma, moldea por inyección, moldea por soplado, recubre por extrusión o une en estado fundido/por hilado.

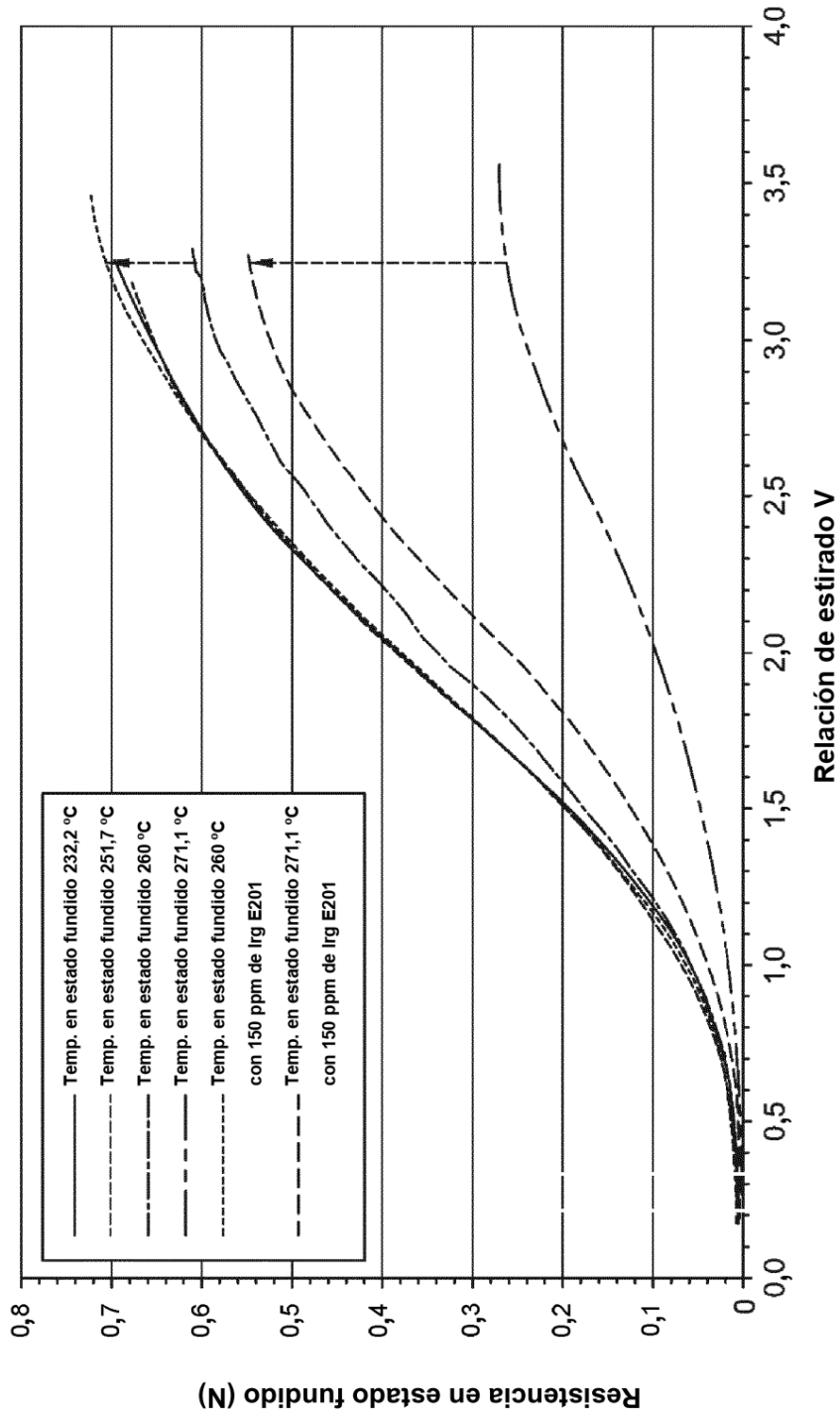


FIG. 1

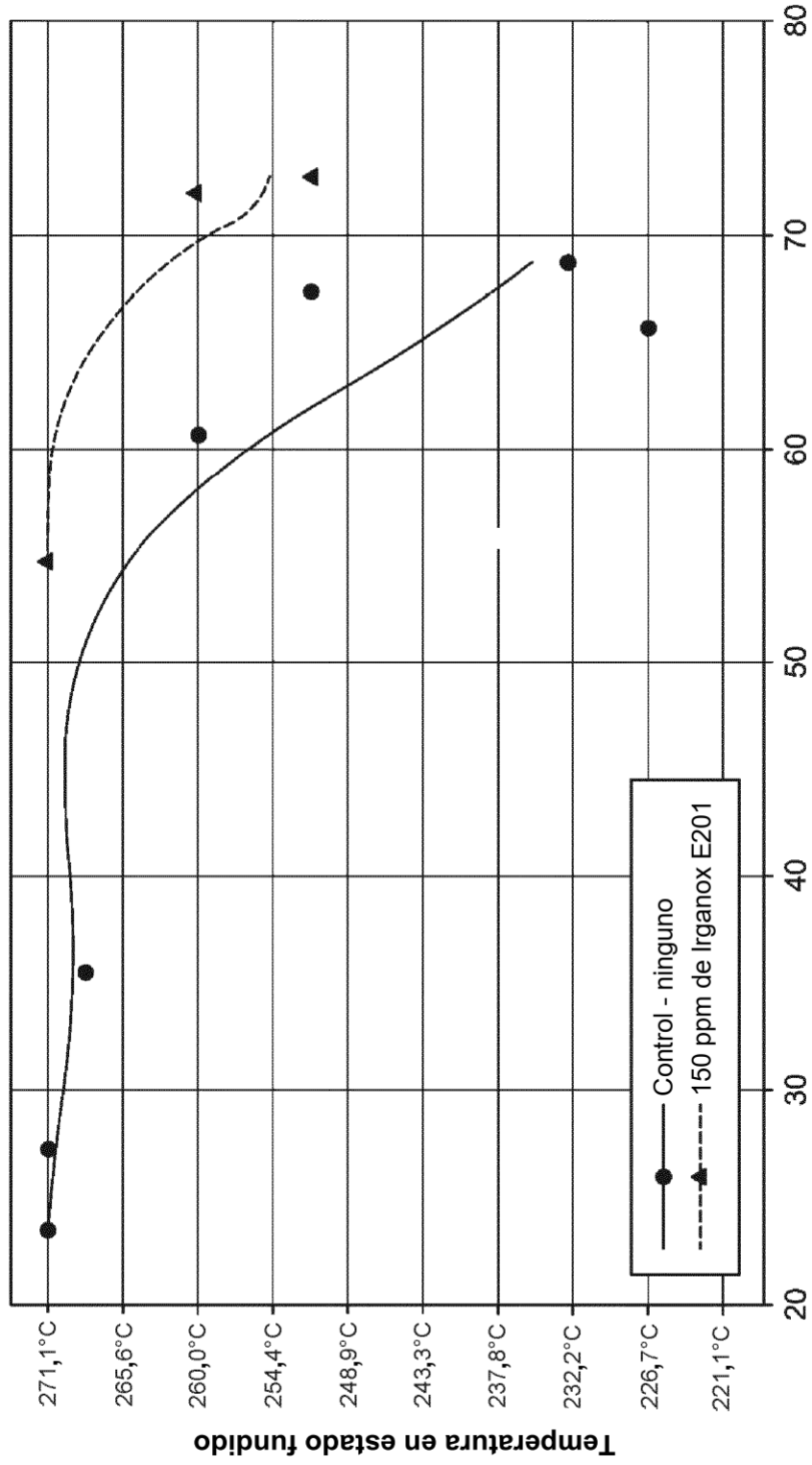


FIG. 2