



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 405**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/06** (2006.01)  
**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05010975 .0**  
96 Fecha de presentación : **20.05.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1724289**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2006**

54 Título: **Polímero de elevada fluidez en fusión, con duración mejorada, para aplicaciones en tubos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.09.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.09.2009**

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**  
**P.O. Box 330**  
**06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es: **Alastalo, Kauno;**  
**Ek, Carl-Gustaf;**  
**Malm, Bo;**  
**Torgersen, Ulf y**  
**Tuominen, Olli**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 325 405 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).

# ES 2 325 405 T3

## DESCRIPCIÓN

Polímero de elevada fluidez en fusión, con duración mejorada, para aplicaciones en tubos.

5 La presente invención se refiere a un compuesto polímero que tiene duración y rigidez mejoradas, manteniendo la capacidad de proceso a un nivel elevado. Además se refiere a un procedimiento para la preparación de este compuesto polímero y a los tubos fabricados a base del mismo.

10 Los tubos realizados en un material polímero son utilizados frecuentemente para diferentes aplicaciones, tales como transporte de fluidos, es decir, transporte de líquidos y gases. El fluido se puede encontrar a presión, por ejemplo, cuando se transporta gas natural o agua corriente o sin presión, por ejemplo en el transporte de aguas residuales (aguas de desperdicio), drenajes, agua de tormentas o transporte de aguas residuales en interiores (descarga de aguas sucias y desperdicios). Además, el fluido transportado puede tener una temperatura variable, usualmente dentro de un intervalo comprendido entre 0°C y 50°C. También se pueden utilizar tubos (sin presión) para protección de cables y tubos y para  
15 alcantarillados (por ejemplo, carreteras y ferrocarriles).

Los polímeros con base de polipropileno tienen muchas características que los hacen adecuados para aplicaciones tales como tubos, racores, artículos moldeados, materiales esponjosos, etc. El polipropileno como material para tubos es utilizado principalmente en aplicaciones sin presión (tubos y racores) así como en perfiles. El polipropileno es  
20 utilizado también para tubos de presión, especialmente para agua caliente y tubos industriales. Las buenas propiedades del polipropileno frente a la alta temperatura, en comparación con otras poliolefinas, se utilizan frecuentemente para aplicaciones para tubos. Se utilizan los tres tipos principales de polímeros de propileno, es decir, homopolímeros, copolímeros al azar y copolímeros bloque (es decir, copolímeros elastómeros de tipo goma).

25 En general los materiales basados en polipropileno a escoger para aplicaciones de tubos deben tener como resultado productos de elevada rigidez y también elevada duración, manteniendo simultáneamente una buena capacidad de proceso. No obstante, estas características están interrelacionadas entre sí y muy frecuentemente se comportan de manera conflictiva, es decir, la mejora de una característica específica se puede conseguir solamente a expensas de otra característica. La rigidez puede ser mejorada incrementando la proporción de homopolímero dentro del compuesto.  
30 Como consecuencia, el material se hace más frágil, resultando por ello en características poco satisfactorias al impacto. Además, la elevada fragilidad viene acompañada habitualmente por una resistencia más baja al crecimiento lento de grietas, por lo que tiene un efecto perjudicial en la duración.

Los tubos son fabricados normalmente por extrusión, o en menor medida, por moldeo por inyección. Por lo tanto,  
35 para mejorar la capacidad de proceso de un polímero en fusión, este debe tener reducida viscosidad. No obstante, al utilizar un material de baja viscosidad, la duración resultante no es suficiente frecuentemente para cumplir con las exigencias definidas en las normas internacionales tales como EN 1852, prEN13476. Normalmente, se mantienen los valores de la velocidad de flujo en fusión de polímeros para aplicaciones de tubos sin presión a un nivel bajo para cumplir las exigencias de las normas sobre duración.  
40

Además, los tubos sin presión necesitan presentar rigidez anular suficiente para resistir la presión del suelo. Una rigidez elevada queda indicada por elevados valores del módulo de tracción. No obstante, como hemos explicado en lo anterior, un incremento del módulo de tracción y como consecuencia, de la rigidez del tubo, pueden tener un efecto perjudicial en las propiedades de impacto y/o en la resistencia al desarrollo lento de grietas.  
45

En el documento EP 0894103, se da a conocer un compuesto polímero que comprende un homopolímero de poli-  
propileno y un copolímero al azar de polipropileno. De manera opcional, se puede añadir un copolímero con consis-  
tencia de goma dando como resultado un llamado polímero modificado al impacto. Para estos polímeros modificados  
al impacto, la tasa de flujo en fusión MFR<sub>2,16 kg/230°C</sub> se mantiene a un nivel bajo. Además, el módulo de tracción se  
50 elige de manera que no supere 1100 MPa.

Considerando los problemas que se han explicado en lo anterior, es un objetivo de la presente invención dar a  
conocer un compuesto basado en polipropileno a partir del cual se pueden fabricar tubos de elevada rigidez y larga  
duración, manteniendo no obstante una buena capacidad de proceso del producto polímero en fusión. Otro objetivo es  
55 el de dar a conocer un procedimiento para la fabricación de dicho compuesto y dar a conocer un tubo de elevada rigidez y duración, con una reducida proporción de defectos debido a la mejora de la capacidad de proceso del polímero.

Estos objetivos se consiguen al dar a conocer un compuesto polímero que comprende:

- 60 (i) un homopolímero de polipropileno
- (ii) un copolímero al azar de polipropileno, preparado por copolimerización de propileno con un comonomero de una olefina y poseyendo una proporción de unidades de comonomero de olefina de 0,2 a 5,0% en peso,  
y
- 65 (iii) un copolímero de propileno elastómero y como mínimo un comonomero de una olefina, poseyendo el compuesto polímero un módulo de tracción determinada de acuerdo con la norma ISO 527-2/1 B a 1 mm/min y 23°C, de como mínimo 1200 MPa.

## ES 2 325 405 T3

Dentro del contexto de la presente invención, se define un homopolímero de polipropileno como un polímero que consiste preferentemente en más de 99,8% en peso, más preferentemente más de 99,99% en peso y todavía de modo más preferente más de 99,99% en peso de unidades de propileno.

5 Si hay otras unidades distintas del propileno estas se originan preferentemente de una olefina tal como etileno.

El homopolímero de polipropileno puede ser unimodal o multimodal.

10 La expresión "multimodal" que se utiliza en esta descripción, se refiere a la modalidad de polímero, es decir en forma de su curva de distribución de peso molecular, que es el gráfico de la fracción de peso molecular como función de su peso molecular. Tal como se explicará más adelante, los componentes del polímero de la presente invención pueden ser fabricados en un proceso de etapas sucesivas utilizando reactores en una configuración en serie y operando en condiciones de reacción diferentes. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular. Cuando las curvas de distribución de peso molecular de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular del polímero final, esta curva puede mostrar dos 15 o más máximos o como mínimo puede resultar claramente ensanchada en comparación con curvas de las fracciones individuales. Este polímero, producido en dos o más etapas en serie, se llama bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

20 En una realización preferente, la fracción de homopolímero de polipropileno tiene una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  menor de 20 g /10 min. En general, la tasa de flujo en fusión se refiere a la capacidad de flujo de la masa fundida de polímero a una temperatura específica cuando se somete a una carga específica. Valores elevados de la tasa de flujo en fusión indican una masa polímera en fusión con baja viscosidad y viceversa.

25 Tal como se explicará más adelante de forma más detallada, el homopolímero de polipropileno puede ser preparado en una primera etapa, es decir antes de la preparación del copolímero de polipropileno al azar y el copolímero elastómero o en una etapa posterior. Si se prepara en una etapa posterior, el homopolímero puede ser mezclado en el reactor con un componente preparado de antemano, dando como resultado una mezcla de polímero de la que solamente se puede terminar la tasa de flujo en fusión total pero no la tasa de flujo en fusión de cada componente que 30 constituye la mezcla. No obstante, aunque se obtenga como mezcla de reactor el  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  del homopolímero de polipropileno se refiere a una fracción de homopolímero pura. En otras palabras, es el valor de la tasa de flujo en fusión del homopolímero de polipropileno el que habría sido obtenido en caso de ser polimerizado sin presencia de otros componentes adicionales.

35 En otras realizaciones preferentes, la fracción de homopolímero de polipropileno tiene una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  menor de 10 g/10 min, menor de 5 g/10 min, o incluso menor de 2 g/10 min.

Otra característica esencial del compuesto polímero de la presente invención, es la presencia de un copolímero de polipropileno al azar preparado por copolimerización de propileno con un comonomero de olefina y poseyendo 40 una proporción de unidades de comonomero de olefina de 0,2 a 5,0% en peso, basado en el peso del copolímero de polipropileno al azar.

Tal como se ha indicado en lo anterior, un copolímero al azar es uno de los tres tipos principales de polipropileno. En general se obtiene un copolímero al azar de polipropileno cuando se polimeriza propileno como mínimo con un 45 comonomero a efectos de resultar en una distribución al azar o estadística del comonomero dentro de la cadena del polímero. La cantidad y tipo de comonomero tiene una influencia significativa en una serie de características tales como el comportamiento de cristalización, rigidez, punto de fusión o capacidad de flujo de la masa hundida de polímero. Tras solucionar los objetivos de la presente invención, en particular conseguir un equilibrio mejorado entre rigidez, duración y comportamiento de flujo en fusión, es necesario mantener la cantidad de unidades de comonomero del 50 copolímero al azar de polipropileno dentro de la gama indicada en lo anterior.

Preferentemente, la cantidad de unidades de comonomero dentro del copolímero al azar de polipropileno varía entre 0,5% en peso y 4,0% en peso. En otras realizaciones preferentes, esa cantidad varía de 0,5% en peso a 3,0% en peso, o de 0,8% en peso a 3,0% en peso. 55

Preferentemente, el copolímero al azar de polipropileno tiene un peso molecular promedio en peso superior al peso molecular promedio en peso del homopolímero de polipropileno. Dado que el peso molecular y la tasa de flujo en fusión se encuentran en relación recíproca entre sí, es preferible también que el copolímero al azar de polipropileno tenga un  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  inferior al  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  del homopolímero de polipropileno. 60

El comonomero de olefina es seleccionado preferentemente entre etileno,  $C_4$  a  $C_{10}$  alfaolefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno, o mezclas de los mismos. El etileno es el comonomero preferente.

65 Cuando se utiliza etileno como comonomero de olefina, su proporción dentro del copolímero al azar de polipropileno se encuentra preferentemente dentro del intervalo 0,2 a 5,0% en peso. En otras realizaciones preferentes, su proporción se encuentra dentro de los intervalos 0,5% en peso a 4,0% en peso, 0,5% en peso a 3,0% en peso, o 0,8% en peso a 3,0% en peso.

## ES 2 325 405 T3

Incluso para un nivel muy bajo de comonomero dentro del copolímero al azar de polipropileno, el compuesto polímero de la presente invención es todavía satisfactorio en la mejora simultánea de la duración y capacidad de proceso para un nivel elevado de rigidez.

5 Cuando se basa en el peso combinado del homopolímero de polipropileno y el copolímero al azar de polipropileno, la cantidad de unidades de comonomero de etileno dentro del copolímero al azar se encuentra preferentemente entre 0,1% en peso a 3,0% en peso. En otras realizaciones preferentes, la proporción es preferentemente de 0,1% en peso a 2,0% en peso, o de 0,5% en peso a 1,5% en peso.

10 En una realización preferente, el homopolímero de polipropileno y el copolímero al azar de polipropileno son preparados en el mismo reactor o en dos o más reactores conectados entre sí en una configuración en serie, tal como se explicará más adelante en mayor detalle. Como consecuencia, ambos componentes son mezclados en el reactor durante la polimerización y dan como resultado una matriz basada en polipropileno.

15 Preferentemente, la matriz basada en polipropileno tiene una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  de 0,1 a 10,0 g/10 min. En otras realizaciones preferentes, la matriz tiene un  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  de 0,2 a 5,0 g/10 min, 0,2 a 3,5 g/10 min, 0,2 a 2,0 g/10 min, 0,2 a 1,5 g/10 min, o 0,2 a 1,0 g/10 min.

20 El punto de fusión de la matriz es preferentemente superior a 157°C, superior a 158°C, o superior a 159°C.

Tal como se ha indicado en lo anterior, la matriz tiene preferentemente una cantidad de unidades de comonomero de etileno de 0,1% en peso hasta 3,0% en peso, basado en el peso de la matriz. En otras realizaciones preferentes, la cantidad es preferentemente de 0,1% en peso a 2,0% en peso o de 0,5% en peso a 1,5% en peso.

25 Otra característica esencial del compuesto polímero de la presente invención es la presencia de un copolímero elastómero de propileno y como mínimo un comonomero de olefina. La presencia de este copolímero de polipropileno elastómero mejora el comportamiento al impacto del polímero final. Las condiciones para la copolimerización se encuentran dentro de los límites de las condiciones convencionales para la fabricación de una goma de etileno-propileno (EPM). Las condiciones típicas se dan a conocer por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Enciclopedia de Ciencia de Polímeros e Ingeniería, segunda edición, volumen 6, páginas 545-558). Se obtiene un producto elastómero cuando el contenido de comonomero del polímero se encuentra dentro de una gama de valores determinada.

30 Se pueden seleccionar comonomeros de olefinas adecuados para su copolimerización con propileno entre etileno,  $C_4$  a  $C_{10}$  alfa-olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, o mezclas de los mismos. Preferentemente, se utiliza etileno.

35 Preferentemente, el copolímero elastómero contiene unidades de comonomero de olefina en una cantidad de 10 a 70% en peso, más preferentemente de 20 a 50% en peso basado en el peso de un copolímero elastómero.

40 Cuando se utiliza etileno como un comonomero de olefina, el copolímero elastómero contiene preferentemente unidades de etileno en una cantidad de 10 a 70% en peso, basado en el peso del copolímero elastómero. En otras realizaciones preferentes, la cantidad de unidades de etileno dentro del copolímero elastómero varía entre 20% en peso y 50% en peso, de 25% en peso a 40% en peso, o de 30% en peso a 40% en peso.

45 Preferentemente, el copolímero elastómero tiene una viscosidad intrínseca de 2 a 6 dl/g, medido en tetralina. Más preferentemente, la viscosidad intrínseca se encuentra dentro de 3 a 5 dl/g. La viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular, es decir la viscosidad intrínseca aumenta al aumentar el peso molecular. Se mide del modo siguiente: la viscosidad relativa de una muestra de polímero disuelta en tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) se mide utilizando un viscosímetro Ubbelohde cuando la concentración de la muestra de polímero es de 0,1 g/100 ml. La viscosidad intrínseca es del valor calculado con la ecuación de Huggins.

50 Tal como se ha indicado en lo anterior, la presencia de un copolímero elastómero de etileno-propileno mejora las características del impacto determinadas, por ejemplo, por medición de la resistencia al impacto con una probeta con ranura de Charpy. No obstante, si la cantidad de copolímero de elastómero dentro del compuesto polímero final es demasiado elevada, ello podría tener un efecto perjudicial sobre otras características tales como rigidez o capacidad de proceso.

55 Preferentemente, el compuesto polímero de la presente invención comprende una cantidad de copolímero elastómero dentro de un intervalo de 5% en peso a 15% en peso, más preferentemente de 7% en peso a 15% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

60 De acuerdo con otra característica esencial, el compuesto polímero de la presente invención necesita tener un módulo de tracción mínimo de 1200 MPa resultando de esta manera en un material con elevada rigidez. El módulo de tracción es determinado de acuerdo con la norma ISO 527-2/1 B a 1 mm/min y 23°C. El módulo de tracción del compuesto polímero final de un mínimo de 1200 MPa en combinación con los componentes específicos (i), (ii) y (iii) posibilita conseguir una elevada rigidez con mejora simultánea de la duración y de la capacidad de proceso.

## ES 2 325 405 T3

Preferentemente, el compuesto polímero de la presente invención tiene un módulo de tracción mínima de 1300 MPa, como mínimo de 1350 MPa, como mínimo de 1400 MPa, como mínimo de 1450 MPa, como mínimo de 1500 MPa, como mínimo de 1550 MPa o como mínimo de 1600 MPa.

5 Una característica relacionada con la duración de un material polímero es la resistencia al crecimiento lento de grietas. Esta característica puede ser comprobada de acuerdo con la norma ISO 1167, en la que se determina la resistencia de un tubo fabricado con el compuesto polímero con respecto a un esfuerzo circunferencial (aro) de 4,2 MPa a una temperatura constante de 80°C. Se registra el tiempo que transcurre hasta la rotura del tubo.

10

Tal como se ha indicado en lo anterior, la tasa de flujo en fusión y la duración son propiedades contradictorias. Para conseguir un equilibrio mejorado entre estas características, el compuesto polímero de la presente invención tiene preferentemente una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  y una resistencia al crecimiento lento de grietas que satisface la siguiente relación:

15

$t \geq 300-200 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $0,1 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 1,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

20

$t \geq 105-5 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $1,0 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

25

$t \geq 55$  para  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} \leq 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

en las que t en horas es el tiempo hasta la rotura en la prueba de crecimiento lento de grietas llevado a cabo a 80°C y 4,2 MPa de acuerdo con la norma ISO 1167.

En otra realización preferente, el compuesto de polímero de la presente invención tiene una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  y resistencia al crecimiento lento de grietas que satisface la siguiente relación:

30

$t \geq 500-350 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $0,1 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 1,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

$t \geq 155-5 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $1,0 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

35

$t \geq 105$  para  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} \geq 10,0 /10 \text{ min}$ ,

en las que t tiene el mismo significado indicado anteriormente.

40

Incluso de manera más preferente, el compuesto polímero de la presente invención tiene una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  y resistencia al crecimiento lento de grietas que satisfacen la siguiente relación:

45

$t \geq 700-500 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $0,1 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 1,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

$t \geq 205-5 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $1,0 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

50

$t \geq 155$  para  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} \geq 10,0 /10 \text{ min}$ ,

en las que t tiene el mismo significado indicado anteriormente.

55

Para mejorar la capacidad de flujo, el compuesto polímero tiene preferentemente una tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  mínima de 0,2 g/10 min.

En una realización preferente, la tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  del compuesto polímero se encuentra dentro del siguiente intervalo:

60

$0,2 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

para conseguir un mejor compromiso entre la capacidad de flujo de la masa polímera en fusión y la duración del polímero final.

65

En otras realizaciones preferentes, la tasa de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  del compuesto polímero es de 0,2 a 8,0 g/10 min, 0,2 a 7,0 g/10 min, 0,2 a 6,0 g/10 min, 0,2 a 5,0 g/10 min, ó 0,2 a 3,0 g/10 min.

## ES 2 325 405 T3

El compuesto polímero de la presente invención tiene preferentemente una resistencia al impacto Charpy (NIS) a -20°C de como mínimo 2,0 kJ/m<sup>2</sup>, más preferentemente como mínimo 3,0 kJ/m<sup>2</sup>, incluso de modo más preferente un mínimo de 4,0 kJ/m<sup>2</sup>, y más preferentemente con un mínimo de 5,0 kJ/m<sup>2</sup>, medido de acuerdo con la norma ISO 179/1eA.

5 Además, para optimizar el equilibrio entre rigidez y comportamiento al impacto a baja temperatura, el módulo de tracción del compuesto polímero se escoge preferentemente con un valor mínimo de 1375 MPa mientras que la resistencia Charpy al impacto a -20°C es como mínimo de 3,0 kJ/m<sup>2</sup>. En otras realizaciones preferentes, se escogen las siguientes combinaciones de módulo de tracción y resistencia al impacto Charpy: como mínimo 1400 MPa y como  
10 mínimo 3,5 kJ/m<sup>2</sup>, como mínimo 1400 MPa y como mínimo 4,0 kJ/m<sup>2</sup> o como mínimo 1450 MPa y como mínimo 3,5 kJ/m<sup>2</sup>.

Preferentemente, el compuesto polímero tiene un índice de polidispersión PI de 2,5 a 6,0. En otras realizaciones preferentes, el PI de la matriz se encuentra dentro del intervalo de 3,0 a 5,0 ó 3,0 a 4,5. El índice de polidispersión PI se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:  
15

$$PI=10^5 \text{ Pa/Gc}$$

20 en la que Gc en Pa es el módulo cruzado en el que  $G' = G'' = Gc$ , indicando G' y G'' el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, respectivamente.

Las mediciones de reología han sido realizadas de acuerdo con la norma ISO 6421-10. Las mediciones han sido realizadas a 220°C y 200°C. Otros detalles con respecto a G' y G'' y el método de medición se facilitan a continuación en los ejemplos.  
25

Además de los componentes que se han explicado, el compuesto polímero puede comprender coadyuvantes convencionales tales como aditivos, cargas y agentes de refuerzo.

30 Como aditivos, se pueden mencionar los siguientes: agentes nucleantes, estabilizantes de proceso y estabilizantes térmicos, pigmentos y otros agentes colorantes incluyendo negro de carbón. Dependiendo del tipo de aditivo, éstos se pueden añadir en una cantidad de 0,01 a 5% en peso basado en el peso del compuesto polímero.

En una realización preferente, el compuesto polímero comprende de 0,05 a 3% en peso basado en el peso del compuesto polímero de uno o varios agentes alfa-nucleantes tales como talco, compuestos de vinilo polimerizado tales como polivinil ciclohexano, dibenciliden sorbitol, benzoato sódico y di(alquibenciliden) sorbitol. Excepto para el talco, el agente alfa-nucleante se añade habitualmente en cantidades pequeñas de 0,0001 a 1,0% en peso, más preferentemente de 0,001 a 0,7% en peso. Dado que el talco actúa simultáneamente como agente nucleante y como carga, se puede añadir en cantidades superiores. Cuando se añade como agente nucleante, el talco se añade preferentemente en una cantidad de 0,05 a 3,0% en peso, más preferentemente de 0,1 a 2,0% en peso, basado en el peso del compuesto polímero. Otros detalles acerca de estos agentes nucleantes se pueden encontrar en los documentos WO 99/24479 y WO/9924501.  
35  
40

De acuerdo con la presente invención, se da a conocer asimismo un procedimiento para la preparación del compuesto polímero explicado anteriormente. El procedimiento de la presente invención comprende las siguientes etapas:  
45

- (i) preparar un homopolímero de polipropileno,
- (ii) copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para tener como resultado un copolímero al azar de polipropileno y,  
50
- (iii) copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para tener como resultado un copolímero elastómero,

55 en las que estas etapas se pueden llevar a cabo en cualquier secuencia.

No obstante, es preferible o bien tener la secuencia (i)→(ii)→(iii) o la secuencia (ii)→(i)→(iii).

Preferentemente, como mínimo las etapas de proceso (i) y (ii), en cualquier secuencia, son llevadas a cabo como mínimo en un reactor de bucle y/o como mínimo en un reactor de fase gaseosa. De acuerdo con otra realización preferente, todas las etapas de proceso (i) a (iii) son llevadas a cabo como mínimo en un reactor de bucle y/o como mínimo en un reactor de fase gaseosa.  
60

De acuerdo con una realización preferente, la primera etapa de reacción es llevada a cabo en un reactor de bucle, comprendiendo asimismo opcionalmente esta etapa como mínimo un reactor de fase gaseosa al que se transfiere el producto del reactor de bucle para continuar la polimerización. Preferentemente, cualquier medio de reacción utilizado y los reactivos que no han reaccionado son eliminados por lo menos parcialmente antes de llevar a cabo la transferencia desde el reactor de bucle al reactor de fase gaseosa.  
65

## ES 2 325 405 T3

Para la presente invención, se pueden utilizar reactores convencionales de bucle y de fase gaseosa que son habitualmente conocidos en el sector técnico relevante.

5 Si se prepara en primer lugar el homopolímero de polipropileno, las condiciones de reacción se eligen de manera que tengan preferentemente un  $MFR_{2,16\text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  menor de 20 g/10 min para el homopolímero. Utilizando un reactor de bucle y como mínimo un reactor de fase gaseosa en una configuración en serie y trabajando en diferentes condiciones, se puede obtener un homopolímero de polipropileno multimodal (por ejemplo, bimodal). No obstante, dentro del contexto de la presente invención, el homopolímero de polipropileno puede ser también unimodal.

10 Como alternativa, el copolímero al azar de polipropileno se prepara en primer lugar. También, en este caso la polimerización puede ser efectuada utilizando un reactor de bucle solamente o un reactor de bucle en una configuración en serie como mínimo con un reactor en fase gaseosa, resultando esta última configuración en un copolímero de polipropileno al azar multimodal (por ejemplo, bimodal).

15 La cantidad y tasa de alimentación del comonómero de olefina suministrado al reactor para su copolimerización con propileno son tales que el copolímero al azar tiene una proporción de unidades de comonómero de olefina de 0,2 a 5,0% en peso, basado en el peso del copolímero al azar. Preferentemente, el etileno es utilizado como comonómero de olefina.

20 En una realización preferente, el homopolímero de polipropileno se prepara en primer lugar en un reactor de bucle. Preferentemente, el homopolímero tiene un  $MFR_{2,16\text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  menor de 20 g/10 min, más preferentemente menor de 10 g/10 min e incluso más preferentemente menor de 5 g/10 min o menor de 2 g/10 min. A continuación, el homopolímero de polipropileno es pasado a un primer reactor de fase gaseosa en el que tienen lugar la copolimerización de propileno con un comonómero de olefina, preferentemente etileno, pasando al copolímero al azar de polipropileno, teniendo como resultado una mezcla de polímero realizada en el reactor, es decir, una matriz basada en polipropileno, que tiene  
25 una cantidad de unidades de comonómero de 0,1% en peso a 3,0% en peso, basado en el peso de la matriz. En otras realizaciones preferentes, la cantidad varía preferentemente de 0,1% en peso a 2,0% en peso o de 0,5% en peso a 1,5% en peso.

30 Preferentemente, el reactor o reactores de bucle funcionan a una temperatura mínima de 70°C y a una presión de 4600 a 10000 kPa.

En otra realización preferente, se trabaja con un reactor de bucle para preparar un homopolímero de polipropileno o un copolímero al azar a una temperatura de 60°C a 95°C y una presión de 4000 kPa a 8000 kPa. En una realización  
35 preferente, se trabaja como mínimo con un reactor de bucle en condiciones súper críticas. Como ejemplo, las condiciones súper críticas pueden comprender una temperatura mínima de 92°C y una presión mínima de 4600 kPa.

Preferentemente, se trabaja con un reactor de fase gaseosa para preparar un homopolímero de polipropileno y/o un copolímero al azar a una temperatura de 60°C a 100°C y una presión de 1000 kPa a 4000 kPa.

40 Para mejorar adicionalmente el balance entre rigidez, duración y capacidad de proceso del compuesto polímero, se puede elegir una distribución específica entre una primera etapa del proceso que produce un primer componente y una segunda etapa del proceso que produce un segundo componente. Esta distribución indica la proporción en peso entre diferentes componentes polímeros preparados en diferentes etapas de reacción. Preferentemente, la distribución  
45 entre la etapa del proceso (i) y la etapa del proceso (ii), con independencia de su secuencia, es de 80:20 a 20:80, más preferentemente de 70:30 a 30:70 e incluso más preferentemente de 40:60 a 60:40.

Como catalizador para la preparación del homopolímero de polipropileno y/o el copolímero al azar de polipropileno, se puede utilizar cualquier catalizador estereo-específico para la polimerización de propileno, que es capaz  
50 de catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500-10000 kPa en particular de 2500-8000 kPa y a una temperatura de 40-110°C particularmente de 60-110°C.

Preferentemente, el catalizador comprende un catalizador de tipo de Ziegler-Natta de alto rendimiento que puede ser utilizado con temperaturas de polimerización elevadas de 80°C o superiores.

55 De modo general, el catalizador Ziegler-Natta utilizado en la presente invención comprende un componente catalizador, un componente co-catalizador, un cedente externo, comprendiendo el componente catalizador del sistema catalizador básicamente magnesio, titanio, halógeno y un cedente interno. Los cedentes de electrones controlan las características estereo-específicas y/o mejora la actividad del sistema catalizador. Se conocen en esta técnica una serie de cedentes de electrones incluyendo éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos y alcoxisilanos.

Preferentemente, el catalizador de Ziegler-Natta comprende un cedente de electrones.

60 El catalizador contiene preferentemente un compuesto de un metal de transición como componente pro-catalizador. El compuesto de metal de transición es seleccionado del grupo que comprende compuestos de titanio que tienen un grado de oxidación de 3 ó 4, compuestos de vanadio, compuestos de zirconio, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de tungsteno y compuestos de metales de tierras raras, siendo especialmente preferentes el tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio.

## ES 2 325 405 T3

Es preferente utilizar catalizadores que pueden resistir las elevadas temperaturas del reactor de bucle. Los catalizadores convencionales Ziegler-Natta para polimerización isotáctica de propileno tienen en general una temperatura operativa con un límite de 80°C aproximadamente, por encima del cual se desactivan o pierden su estereo-selectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede poner un límite práctico al rendimiento de la eliminación de calor del reactor de bucle.

Un catalizador preferente a utilizar de acuerdo con la invención se da a conocer en el documento EP 591 224 que da a conocer un método para preparar un compuesto pro-catalizador a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico conteniendo como mínimo cinco átomos de carbono. De acuerdo con el documento EP 591 224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, de manera que los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico se intercambian los lugares.

El dicloruro de magnesio puede ser utilizado como tal o se puede combinar con sílice, por ejemplo, absorbiendo el sílice con una solución o emulsión que contiene dicloruro de magnesio. El alcohol inferior utilizado puede ser preferentemente metanol o etanol, particularmente etanol.

El compuesto de titanio utilizado en la preparación del pro-catalizador es preferentemente un compuesto de titanio orgánico o inorgánico que se encuentra en un estado de oxidación 3 ó 4. También se pueden utilizar otros compuestos de metales de transición tales como compuestos de vanadio, zirconio, cromo, molibdeno y tungsteno que pueden ser mezclados con el compuesto de titanio. El compuesto de titanio es habitualmente un haluro o oxihaluro, un haluro orgánico de metal o un compuesto puramente metal-orgánico en el que solamente se han fijado ligandos orgánicos al metal de transición. Son particularmente preferentes los haluros de titanio especialmente tetracloruro de titanio.

El grupo alcoxi del éster de ácido ftálico utilizado comprende como mínimo cinco átomos de carbono, preferentemente un mínimo de ocho átomos de carbono. Por lo tanto, como éster puede ser utilizado el propilhexil ftalato, dioctil ftalato, di-isodecil ftalato y ditridecil ftalato. La proporción molar de éster de ácido ftálico y el haluro de magnesio es preferentemente de 0,2:1 aproximadamente.

La transesterificación puede ser llevada a cabo, por ejemplo, seleccionando un par de éster de ácido ftálico-alcohol inferior, que de manera espontánea o con ayuda de un catalizador, que no perjudica el compuesto pro-catalizador, transesterifica el catalizador a una temperatura elevada. Es preferible llevar a cabo la transesterificación a una temperatura de 110-115°C, preferentemente de 120-140°C.

En una realización preferente, el sistema catalizador de Ziegler-Natta puede ser modificado por polimerización en presencia del catalizador de un compuesto de vinilo de fórmula



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman conjuntamente un anillo de 5 ó 6 miembros saturado, no saturado o aromático o independientemente representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado es utilizado para la preparación del compuesto polímero. Preferentemente, el compuesto de vinilo es vinil ciclohexano. Otros detalles de esta modificación se indican en el documento EP 1 028 985. El compuesto polimerizado de vinilo actúa como agente nucleante para el compuesto polímero de la presente invención y además soporta el alcanzar una elevada rigidez pero con un buen comportamiento al impacto, en particular a baja temperatura.

Otros agentes nucleantes que se pueden añadir al polímero comprenden talco, dibenciliden sorbitol, benzoato sódico, di(alquibenciliden) sorbitol o mezclas de los mismos. Dentro del contexto de la presente invención, es posible también combinar uno de estos agentes nucleantes con el sistema nucleante de vinilo indicado anteriormente. En una realización preferente el compuesto de vinilo polimerizado es utilizado en combinación con talco.

El catalizador preparado con el método descrito anteriormente, modificado con el compuesto de vinilo o no, es utilizado conjuntamente con un co-catalizador organometálico y con un cedente externo. De modo general el cedente externo tiene la fórmula



en la que

R y R' pueden ser iguales o distintas y representan un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico o un grupo aromático;

R'' es metilo o etilo;

## ES 2 325 405 T3

n es un entero de 0 a 3;

m es un entero de 0 a 3; y

5 n+m tiene un valor de 1 a 3.

En particular, el cedente externo es seleccionado entre el grupo que consiste en ciclohexil metilmetoxi silano (CHMMS), dicitolopentil dimetoxi silano (DCPDMS), diisopropil dimetoxi silano, di-isobutil dimetoxi silano, y di-t-butil dimetoxi silano.

10

Se utiliza un compuesto de organoaluminio como cocatalizador. El compuesto de organoaluminio es seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en trialkil aluminio, cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

15

De acuerdo con la invención, los catalizadores son introducidos de manera típica sólo en el primer reactor. Los componentes del catalizador pueden ser alimentados al reactor de manera separada o simultánea o bien los componentes del sistema catalizador pueden recibir contacto previo antes del reactor.

20

Este contacto previo puede incluir también una prepolimerización por catalizador antes de la alimentación al reactor de polimerización propiamente dicho. En la prepolimerización, los componentes del catalizador establecen contacto durante un corto periodo con un monómero antes de su alimentación al reactor.

25

Tal como se ha explicado en lo anterior, en realizaciones preferentes el homopolímero y el copolímero al azar son preparados en primer lugar, mientras que el copolímero elastómero es preparado en una etapa final. Preferentemente, el copolímero elastómero es preparado en un reactor de fase gaseosa. Opcionalmente, se pueden utilizar dos o más reactores de fase gaseosa. Dichos reactor o reactores de fase gaseosa para la preparación del elastómero pueden tener una configuración en serie con los reactores utilizados para la preparación del homopolímero y del copolímero al azar. Cuando se utiliza esta configuración de reactor, el copolímero elastómero es producido en presencia de la matriz de homopolímero/copolímero al azar y dispersado en su interior.

30

Como alternativa, el copolímero elastómero puede ser preparado separadamente y mezclado con la matriz de homopolímero/copolímero al azar en una etapa posterior, por ejemplo por mezcla mecánica.

35

En general, las condiciones para la preparación del copolímero elastómero se encuentran dentro de los límites de las condiciones convencionales para la fabricación de una goma de etileno-propileno (EPM). Las condiciones típicas se dan a conocer por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Enciclopedia de la Ciencia de Polímeros e Ingeniería) segunda edición, volumen 6, páginas 545-558. Se obtiene un producto elastómero cuando el contenido de comonómero del polímero se encuentra dentro de un intervalo determinado.

40

El sistema catalítico descrito en lo anterior para la preparación del homopolímero de polipropileno y el copolímero al azar pueden ser también utilizados para la preparación del copolímero elastómero.

45

Para mejorar adicionalmente el equilibrio entre la rigidez, duración y capacidad de proceso del compuesto polímero, se puede escoger una distribución específica entre las etapas de proceso (i) y (ii) por una parte y la etapa de proceso (iii) por otra. Preferentemente, la distribución entre las etapas de proceso (i) y (ii) y la etapa de proceso (iii) está comprendida de 95:5 a 60:40, más preferiblemente de 90:10 a 75:25 y todavía más preferentemente de 90:10 a 80:20.

50

La presente invención da a conocer también un tubo y accesorios para tubos preparados a partir del compuesto polímero que se ha explicado anteriormente, por ejemplo por extrusión o moldeo por inyección. El compuesto polímero puede ser utilizado para tubos de presión y también para tubos sin presión. Preferentemente, es utilizado para tubos sin presión. Estos tubos tienen una elevada duración tal como queda indicado por la elevada resistencia al crecimiento lento de grietas. Además, pueden ser preparados a elevada velocidad de la línea debido a una mayor velocidad de flujo en fusión. Además, los tubos tienen mayor rigidez.

55

La invención se describe a continuación de manera detallada haciendo referencia a los ejemplos.

### Ejemplos

60

#### 1. Métodos de medición

##### (a) Velocidad de flujo en fusión

65

Se midió la velocidad de flujo en fusión de acuerdo con la norma ISO 1133, a 230°C y 2,16 kg (MFR<sub>2,16 kg/230°C</sub>) o bien a 230°C y 10 kg (MFR<sub>10 kg/230°C</sub>).

## ES 2 325 405 T3

### (b) *Características a tracción*

Las características a tracción fueron determinadas en muestras preparadas a partir de placas moldeadas por compresión que tienen un grosor de muestra de 4 mm.

Se determinó el módulo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527-2/1 B a 1 mm/min y 23°C.

Para determinar la resistencia en el momento de la fluencia así como la deformación en la misma, se utilizó una velocidad de 50 mm/min.

### (c) *Resistencia al crecimiento lento de grietas*

Se determinó la resistencia al crecimiento lento de grietas según la norma ISO 1167. En esta prueba, se expone una muestra a un esfuerzo circunferencial constante (aro) de 4,2 MPa a una temperatura elevada de 80°C en agua-en-agua ("water-in-water"). Se registra el tiempo en horas hasta la rotura.

Las pruebas fueron llevadas a cabo en tubos fabricados en un equipo de extrusión de tubos de tipo convencional, teniendo los tubos un diámetro de 110 mm y un grosor de paredes de 5 mm.

### (d) *Resistencia al impacto con ranura*

Se determinó la resistencia al impacto (de una muestra) con ranura de acuerdo con la norma ISO 179/1eA en muestras preparadas a partir de placas moldeadas por compresión.

### (e) *Cantidad de unidades de comonomero*

La cantidad de unidades de comonomero se determinó por FTIR, calibrado por NMR.

### (f) *Índice de polidispersión PI*

El índice de polidispersión PI se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$PI=10^5 Pa/G_c$$

en la que  $G_c$  en Pa es el módulo cruzado para el cual  $G' = G'' = G_c$ .

Las mediciones de reología se han realizado de acuerdo con la norma ISO 6421-10. Las mediciones fueron realizadas a 220°C y 200°C.  $G'$  y  $G''$  indican el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, respectivamente. Las mediciones fueron realizadas en un reómetro Physica MCR 300 con un utilaje placa-placa, diámetro de placa 25 mm, y distancia entre placas de 1,8 mm.

### (g) *Mediciones SIST*

La Técnica de segregación isotérmica por etapas ("Stepwise Isothermal Segregation Technique") (SIST) fracciona el material de acuerdo con la regularidad de cadena (longitud promedio de las secuencias de PP isotáctico entre los defectos).

Se llevó a cabo análisis SIST en un aparato Mettler DSC 821 e con crisol de aluminio con un volumen de 40  $\mu$ m.

Peso de la muestra 4-6 mg

Caudal de nitrógeno 80 ml/min

## ES 2 325 405 T3

Se llevó a cabo el análisis SIST con el siguiente programa de temperatura:

5	Etapa	Velocidad	Revenido/ isotérmico
10	1ª fusión	10°C/min	10 min a 225°C
15	Etapa de cristalización, revenido	10°C/min	120 min a 155°C
		10°C/min	120 min a 145°C
		10°C/min	120 min a 135°C
		10°C/min	120 min a 125°C
		10°C/min	120 min a 115°C
		10°C/min	120 min a 105°C
20		10°C/min	5 min a 20°C
	2ª fusión	10°C/min	-

La 2ª curva de fusión puede ser utilizada para el cálculo de la distribución de grosor de láminas de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs:

$$T_m = T_0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right)$$

en la que  $T_0=457K$ ,  $\Delta H_0=184 \times 10^6 J/m^3$ ,  $\sigma=0,0049,6J/m^2$  y  $L$  es el grosor de las láminas.

### 2. Materiales

En los ejemplos 1 a 11, se prepararon compuestos de polímero de acuerdo con la presente invención. En los ejemplos 1, 2, 4, 5, 7, 8 y 11, se preparó el copolímero de polipropileno al azar en primer lugar en un reactor de bucle, seguido por la preparación del homopolímero de polipropileno en un primer reactor de fase gaseosa y la preparación del copolímero elastómero en un segundo reactor de fase gaseosa. Se utilizó etileno como comonomero para el copolímero al azar y el elastómero.

En los ejemplos 3, 6, 9 y 10, se preparó el homopolímero en primer lugar en un reactor de bucle, seguido por la preparación del copolímero de polipropileno al azar en un primer reactor de fase gaseosa y la preparación del copolímero elastómero en un segundo reactor de fase gaseosa. Se utilizó etileno como comonomero para el copolímero al azar y el elastómero.

En los ejemplos de la invención 1-11, se utilizó un catalizador de tipo Ziegler-Natta que había sido modificado por transesterificación y polimerización de un compuesto de vinilo tal como se ha descrito en lo anterior.

Los materiales de referencia 1 a 7 son polímeros convencionales de propileno modificados para impacto, comprendiendo una matriz de homopolímero de polipropileno y un copolímero elastómero dispersado en la misma. En particular, se prepararon los materiales de referencia 1, 2, 3, 6 y 7 en un reactor de bucle seguido de un reactor de fase gaseosa y utilizando un catalizador Ziegler-Natta incluyendo un cedente de electrones. Los materiales de referencia 4 y 5 fueron fabricados en dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa. Para los materiales de referencia 3, 5 y 6, se utilizó un catalizador de tipo Ziegler-Natta que había sido modificado por transesterificación y polimerización de un compuesto de vinilo tal como se ha descrito en lo anterior. Los materiales de referencia 1, 2, 3, 5, 6 y 7 comprenden talco (menos de 1% en peso) como agente nucleante.

Los materiales de referencia 8 a 11 son polímeros de propileno modificados para impacto. Estos polímeros tienen una matriz que comprende un homopolímero de polipropileno o bien, como alternativa, un polipropileno que tiene menos de 1% en peso de unidades de etileno en combinación con un copolímero de polipropileno al azar. Los materiales de referencia 8 a 11 fueron preparados de acuerdo con los ejemplos 10 a 13 del documento EP 0 894 103.

En la Tabla 1, se resumen las condiciones de reacción para los ejemplos 1 a 11.

Tabla 1: Resumen de condiciones de reacción

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Proporción Al/Ti (mol/mol)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Proporción Al/cedente (mol/mol)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,2	5,2	5,2
Bucle:											
Temperatura (°C)	80,0	80,0	80,0	80,0	70,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Distribución %	54	53	48	54	50	49	56	56	52	52	40
MFR2 (g/10 min)	0,04	0,06	0,42	0,10	0,06	0,35	0,10	0,20	0,73	0,42	0,22
XS (%)	3,6	3,4	1,9	3,4	6,4	1,5	3,4	3,4	1,8	1,8	5,1
Contenido C2 (%)	2,1	1,9		2,3	4,7		2,2	2,2			2,8
GPR1:											
Temperatura (°C)	95	95	85	95	95	85	95	95	85	85	95
Distribución %	46	47	52	46	50	51	44	44	48	48	60
MFR2 (g/10 min)	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,9	0,7	0,3	3,4
XS (%)	2,2	2,1	2,1	2,2	3,4	3,3	2,2	2,2	2,2	2,2	3,6
Contenido de eteno (%)	1,0	0,9	1,1	1,1	2,4	2,4	1,2	1,2	1,0	1,0	1,3
GPR2:											
Temperatura (°C)	70	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Proporción C2/C3 (mol/kmol)	434	580	643	617	546	653	608	608	645	645	546
MFR2 (g/10min)	0,24	0,32	0,26	0,46	0,27	0,23	0,48	0,75	0,63	0,31	3,3
XS (%)	11,3	8,1	12,6	10,6	10,1	13,1	10,7	10,7	10,8	10,8	10,5
Etano de AM	32	35	34	36	41	32	36	35	37	37	41
Viscosidad de AM (dl/g)	3,2	3,5	3,3	3,4	3,4	2,9	3,3	3,3	3	3	2,4
Contenido de eteno (%)	5,2	4,2	6	5,4	5,5	6,3	5,4	5,4	5	5	5,6
Pastilla MFR2 (g/10 min)	0,26	0,35	0,32	0,47	0,27	0,28	0,44	0,75	0,63	0,3	3,2

## ES 2 325 405 T3

En las Tablas 2-4, se han resumido, la velocidad de flujo en fusión, módulo de tracción, resistencia al impacto y resistencia al crecimiento lento de grietas para los ejemplos de la invención y los materiales de referencia.

En comparación con los materiales de referencia 1-7, los materiales de la invención tienen una capacidad de flujo comparable o incluso mejor (es decir, una velocidad de flujo en fusión más elevada) y rigidez comparable (indicada por valores del módulo de tracción) pero tienen una resistencia al crecimiento lento de grietas que es varias veces superior. Por lo tanto, la duración de los compuestos de la invención mejora en elevado grado.

Cuando se observa específicamente el material de referencia 4, es claramente evidente el conflicto de comportamiento de la velocidad de flujo en fusión y la duración. No obstante, en el ejemplo de la invención 4 y en particular en los ejemplos de la invención 8 y 11, la velocidad de flujo en fusión se incrementó pero se consiguieron materiales de duración mejorada.

En comparación con los materiales de referencia 8 a 11, los materiales de la invención tienen un módulo de tracción significativamente más elevado, así como una mayor velocidad de flujo en fusión, mejorando por lo tanto la rigidez y la capacidad de proceso.

De los datos SIST, en particular cuando se comparan el ejemplo 8 y la referencia 4, se puede apreciar que la presente invención proporciona la ventaja de flexibilidad con una pequeña cantidad de la fracción con láminas grandes >17,6 nm (láminas grandes significa rigidez elevada) pero proporciona todavía una elevada rigidez.

TABLA 2

*Ejemplos de materiales Homopolímero-al azar-elastómero*

		Ej. 3	Ej.6	Ej.9	Ej.10
MFR (1)	g/10 min	0,31	0,3	0,63	0,3
T <sub>m</sub> máxima defusión (2)	°C	162,3	161,8	162,5	163,7
Temperatura de cristalización (2)	°C	127,3	127,6	127,7	126,2
Módulo de tracción (3)	MPa	1478	1271	1440	1562
Esfuerzo en la fluencia (3)	MPa	28,4	26,2	28,3	28,8
Deformación en la fluencia(3)	%	6,8	8,4	6	6,5
NIS, 23°C (4)	KJ/m <sup>2</sup>	64	60,3	61,5	61,3
NIS, -20°C (4)	KJ/m <sup>2</sup>	3,8	3,6	3,8	3,7
SCG, 80°C/4.2 MPa (5)	h	1407 1685	4824 R	624 R 624 R	5880 R
Índice polidispersión PI (6)		3,1	3,1	2,8	3,3

(1) Norma ISO 1133, condición 230°C, 2,16 kg

(2) DSC utilizando una velocidad de aumento/disminución de temperatura de 10°C/minuto.

(3) Norma ISO 527, velocidad 50 mm/minuto para esfuerzo y deformación en la fluencia. Para el módulo de tracción velocidad 1 mm/min.

(4) ISO 179/1eA;

(5) ISO 1167;(R = todavía en proceso)

(6) Placa reómetro/placa 220°C

Pruebas mecánicas desde placas moldeadas por compresión de 4 mm que tenían 3 semanas ± 2 días cuando se efectuó la prueba.

Para aditivado, se utiliza un sistema convencional que contiene un lubricante, un antioxidante y un estabilizador del proceso.

# ES 2 325 405 T3

## TABLA 3

*Ejemplos de materiales Homopolímero-al azar-elastómero*

		Ej. 1	Ej. 2	Ej.4	Ej.5	Ej.7	Ej.8	Ej.11
MFR (1)	g/10 min	0,24	0,31	0,46	0,32	0,44	0,75	3,3
T <sub>m</sub> máxima de defusión (2)	°C	159,5	159,5	158,8	155,6	159,1	158,9	158,1
Temperatura de cristalización(2)	°C	124,8	125,4	125,9	122,8	125,7	125,7	125,9
Módulo de tracción (3)	MPa	1390	1563	1596	1233	1435	1465	1413
Esfuerzo en la (3) fluencia	MPa	27,1	30,8	29,3	27,3	28,4	27,5	27,3
Deformación en (3) la fluencia	%	6,7	6,4	6,6	8,4	6,6	6,1	5
NIS, 23°C (4)	kJ/m <sup>2</sup>	62,7	20,1	18,1	51,8	48,3	17,7	13,4
NIS, -20°C (4)	kJ/m <sup>2</sup>	5,4	3	3,7	2,1	3,9	4,9	4,7
SCG, 80°C/4.2 MPa (5)	h	5544 R 6600 R	5544 R 6600 R	5328 R	5544 R 6600 R	4392 R 4632 R	648 R 563	912 R 603
Índice polidis- (6) persión PI		4,4	4,5	3,8	4,5	3,9	3,3	
Fracción SIST/ masa en fusión de láminas >17,6 nm (7)	%						5,9	

(1)-(6) tiene el mismo significado que en la Tabla 2.

(7) SIST, Stepwise Isothermal Segregation Technique (“Técnica de segregación isotérmica por etapas”)

Pruebas mecánicas a partir de placas moldeadas por compresión de 4 mm que tenían 3 semanas ± 2 días en el momento de la prueba.

Para aditivados, se utiliza un sistema convencional que contiene un lubricante, un antioxidante y un estabilizante de proceso.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 4: Materiales de referencia - Características

	Ref.1	Ref.2	Ref.3	Ref.4	Ref.5	Ref.6	Ref.7	Ref.8	Ref.9	Ref.10	Ref.11
MFR	0,28	0,28	0,3	0,8	0,27	0,35	1,3	0,13	0,14	0,19	0,16
(1)											
T <sub>m</sub> máxima difusión	166	166,1	166,4	164,1	167	166	164,7	154,7	154,6	150,9	158
(2)											
Temperatura de cristalización		120,9		117,7	129,5						
Módulo de tracción	1409	1429	1528	1360	1826	1653	1495	940	860	860	880
(3)											
Esfuerzo en la fluencia	25,5	25,6	25,2	24,9	28,5	24,2	24,8	23,3	21,3	21,7	20,5
(3)											
Deformación en la fluencia	5,5	5,4	5,2	5,2	4,1	4,4	3,3	9,8	9,2	10,5	7,5
(3)											
NIS, 23°C	63,2	65,5	68,6	54,2	31,5	48,2	48,3	53	69	66	56
(4)											
NIS, -20°C	6,1	6,3	5,9	4,7	4,2	6,4	5,7	2,3	3,7	3,4	5,2
(4)											
SCG, 80°C/4.2	132, 145, 386	—	159, 215	67, 95	499, 667	96, 103, 111	74				
MPa (5)											
Índice polidispersión	3,6	3,6	3,7	3,8	5,8	3,5	3,6		6,1	7,4	
(6) PI											
Fración SIST/masa en fusión de láminas > 17,6 nm		48,9		3,2	39,7						
(7)											

(1) - (7) tal como se ha definido anteriormente.

Pruebas mecánicas a partir de placas moldeadas por compresión de 4 mm que tenían 3 semanas ± 2 días en el momento de la prueba.

PI de referencia 7, 9 y 10 fue medida a una temperatura de 200 °C

# ES 2 325 405 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto polímero que comprende

(i) un homopolímero de polipropileno

(ii) un copolímero de polipropileno al azar, preparado por copolimerización de propileno con un comonómero de olefina y teniendo una cantidad de unidades de comonómero de olefina de 0,2 a 5,0% en peso, y

(iii) un copolímero elastómero de propileno y, como mínimo, un comonómero de olefina, teniendo el compuesto polímero un módulo de tracción, determinada de acuerdo con la norma ISO 527-2/1 B a 1 mm/min y 23°C, mínimo de 1200 MPa.

2. Compuesto polímero, según la reivindicación 1, en el que la fracción de homopolímero de polipropileno tiene una velocidad de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  menor de 20 g/10 min.

3. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular promedio en peso del copolímero de polipropileno al azar es superior al peso molecular promedio en peso del homopolímero de polipropileno.

4. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonómero de olefina del copolímero de polipropileno al azar es seleccionado entre etileno,  $C_4$  a  $C_{10}$  alfa-olefinas, o mezclas de los mismos.

5. Compuesto polímero, según la reivindicación 4, en el que el comonómero de olefina es etileno.

6. Compuesto polímero, según la reivindicación 5, en el que el copolímero de polipropileno al azar comprende una cantidad de 0,2 a 3,0% en peso de unidades de comonómero de etileno.

7. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de unidades de comonómero de olefina dentro del copolímero al azar de polipropileno está comprendida entre 0,1% en peso y 3,0% en peso basada en el peso combinado del homopolímero de polipropileno y de la fracción de copolímero al azar de polipropileno.

8. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el homopolímero de polipropileno y el copolímero de polipropileno al azar son mezclados durante la polimerización dando como resultado una matriz basada en polipropileno.

9. Compuesto polímero, según la reivindicación 8, en el que la matriz basada en polipropileno tiene una velocidad de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  dentro del intervalo de 0,1 g/10 min a 10,0 g/10 min.

10. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el comonómero de olefina del copolímero elastómero es seleccionado entre etileno,  $C_4$  a  $C_{10}$  alfa-olefinas o mezclas de los mismos.

11. Compuesto polímero, según la reivindicación 10, en el que el comonómero de olefina es etileno y el copolímero elastómero comprende una cantidad de 10 a 70% en peso de unidades de comonómero de etileno.

12. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, que tiene una velocidad de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  y una resistencia al crecimiento lento de grietas que satisfacen las siguientes relaciones:

$T \geq 300-200 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $0,1 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 1,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

$T \geq 105-5 * MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  para  $1,0 \text{ g}/10 \text{ min} \leq MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} < 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

$T \geq 55$  para  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}} \leq 10,0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ,

en las que t en horas es el tiempo de rotura en la prueba de crecimiento lento de grietas llevado a cabo a 80°C y 4,2 MPa de acuerdo con la norma ISO 1167.

13. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, que tiene una velocidad de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  de 0,2 g/10 min como mínimo.

14. Compuesto polímero, según la reivindicación 13, que tiene una velocidad de flujo en fusión  $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$  mínima de 0,2 g/10 min pero inferior a 10,0 g/10 min.

## ES 2 325 405 T3

15. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende el copolímero elastómero en una cantidad de 5 a 15% en peso.

16. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia al impacto Charpy mínima de 2,0 kJ/m<sup>2</sup>, medida según la norma ISO 179/1eA a -20°C.

17. Compuesto polímero, según la reivindicación 16, en el que el módulo de tracción es, como mínimo, de 1375 MPa y la resistencia al impacto Charpy a -20°C es como mínimo de 3,0 kJ/m<sup>2</sup> medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA.

18. Compuesto polímero, según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un agente nucleante seleccionado entre talco, compuestos de vinilo polimerizados, dibenciliden sorbitol, benzoato sódico, di(alquilbenciliden) sorbitol o mezclas de los mismos.

19. Compuesto polímero, según la reivindicación 18, en el que el agente nucleante es un compuesto de vinilo polimerizado.

20. Procedimiento para la preparación del compuesto polímero, según una de las reivindicaciones 1 a 19, que comprende las siguientes etapas en cualquier secuencia:

(i) preparar un homopolímero de polipropileno

(ii) copolimerización de propileno con un comonomero de olefina para conseguir un copolímero de polipropileno al azar, y

(iii) copolimerización del propileno con un comonomero de olefina para conseguir un copolímero elastómero.

21. Procedimiento, según la reivindicación 20, en el que las etapas de proceso (i) y (ii) son llevadas a cabo, como mínimo, en un reactor de bucle y/o, como mínimo, un reactor de fase gaseosa.

22. Procedimiento, según la reivindicación 20 ó 21, en el que todas las etapas de proceso (i) a (iii) son llevadas a cabo en un reactor de bucle, como mínimo, y/o en un reactor de fase gaseosa como mínimo.

23. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 20 a 22, en el que las etapas del procedimiento son llevadas a cabo en la siguiente secuencia: (i)→(ii)→(iii).

24. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 20 a 22, en el que las etapas de proceso son llevadas a cabo en la siguiente secuencia: (ii)→(i)→(iii).

25. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 21 a 24, en el que la primera etapa de procedimiento es llevada a cabo en un reactor de bucle, opcionalmente seguida por polimerización en un reactor de fase gaseosa, y la segunda y tercera etapa de proceso son llevadas a cabo en reactores de fase gaseosa separados.

26. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 21 a 25, en el que el reactor o reactores de bucle funcionan a una temperatura mínima de 70°C y a una presión de 4600 a 10000 kPa.

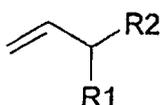
27. Procedimiento, según la reivindicación 26, en el que se hace funcionar, como mínimo, un reactor de bucle en condiciones supercríticas.

28. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 21 a 27, en el que el reactor o reactores en fase gaseosa para preparar el homopolímero de polipropileno y/o el copolímero al azar de polipropileno funcionan a una temperatura de 60°C a 100°C y una presión de 1000 kPa a 4000 kPa.

29. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 20 a 28, en el que la distribución entre la etapa de proceso (i) y la etapa de proceso (ii), independientemente de su secuencia, es de 80:20 a 20:80.

30. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 20 a 29, que utiliza un catalizador Ziegler-Natta que comprende un cedente de electrones.

31. Procedimiento, según la reivindicación 30, en el que el catalizador Ziegler-Natta es modificado por polimerización, en presencia del catalizador, de un compuesto de vinilo de fórmula



## ES 2 325 405 T3

en la que  $R_1$  y  $R_2$  forman conjuntamente un anillo de 5 ó 6 miembros saturado, no saturado o aromático o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado es utilizado para la preparación del compuesto de polímero.

- 5      32. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 20 a 31, en el que se añade un agente nucleante seleccionado entre talco, compuestos de vinilo polimerizado, dibenciliden sorbitol, benzoato sódico, di(alquilbenciliden)sorbitol, o mezclas de los mismos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65