



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 859**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08162359 .7**

96 Fecha de presentación : **14.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2154195**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Composición para aplicaciones de envases esterilizables en retorta.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2011

73 Titular/es: **BOREALIS AG.**
Izd Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es: **Grein, Christelle;**
Gloger, Dietrich;
Pham, Tung y
Schedenig, Tonja

74 Agente: **Mir Playa, Mireia**

ES 2 358 859 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

[0001] La presente invención se refiere a una composición polimérica heterofásica que es útil para la preparación de recipientes esterilizables, tales como bolsas de retorta (*retort pouches*) o envases médicos.

[0002] En la industria de los envases alimentarios existe una tendencia creciente a usar recipientes de plástico, especialmente bolsas que contienen alimentos esterilizados o precocinados. Las bolsas de retorta ofrecen muchas ventajas con respecto a los envases metálicos rígidos, tales como un tiempo de cocción/esterilización menor, menos espacio de almacenamiento en estanterías, una eliminación más sencilla, una mejora del sabor de los alimentos, etcétera. Las bolsas típicas tienen una estructura multicapa con poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, adhesivos, capas barrera y externas. Es deseable que el material de poliolefina comunique al material de envasado final, rigidez así como una elevada resistencia a impactos. Adicionalmente, los polímeros deberían cumplir requisitos legales sobre normas de seguridad, por ejemplo, regulaciones de la FDA en términos de la cantidad de solubles en hexano.

[0003] Se observa también la misma tendencia, es decir, un uso creciente de materiales poliolefinicos, en la industria de los envases médicos. Nuevamente, el polímero debería comunicar al material de envasado final la suficiente rigidez así como una elevada resistencia a impactos.

[0004] Se sabe que la resistencia del polipropileno a los impactos se puede mejorar dispersando una fase de caucho en la matriz polimérica, obteniéndose de este modo una composición de polipropileno heterofásica. A un material de este tipo se le denomina también "polipropileno modificado para impacto".

[0005] En el documento WO 2005/123827, un polipropileno heterofásico se sometió a una etapa de modificación reactiva con compuestos insaturados bifuncionalmente tales como dienos o compuestos de divinilo para mejorar el balance de la resistencia a los impactos, la rigidez, y la estabilidad superficial.

[0006] El documento EP 1860147 A1 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico que presenta una resistencia al blanqueamiento por esfuerzo mejorada sin pérdida de un buen balance de resistencia a impactos y rigidez. El polímero heterofásico comprende una matriz homo- o copolimérica de propileno, un caucho de etileno/propileno que tiene un contenido de propileno de entre el 55 y el 90 % en peso, en donde el polímero heterofásico se ha modificado en una reacción de acoplamiento con un peróxido.

[0007] El documento EP 1167404 A1 da a conocer una composición polimérica que comprende un polímero de propileno semicristalino y un copolímero de etileno elastomérico que se ha modificado mediante reacción con monómeros bifuncionales en presencia de un compuesto generador de radicales. La composición polimérica obtenida presenta un balance mejorado de tenacidad, resistencia mecánica y resistencia al calor.

[0008] El documento US 2002/0082328 da a conocer una composición de polipropileno que comprende un polipropileno altamente cristalino, un elastómero de etileno/alfa-olefina, una sustancia de carga inorgánica, un peróxido orgánico, y un agente auxiliar reticulante. La composición polimérica presenta unas beneficiosas resistencia a las ralladuras, rigidez, resistencia al calor y resistencia a los impactos.

[0009] El documento EP 1354901 A1 da a conocer una composición polimérica heterofásica que comprende una matriz homo- o copolimérica de propileno y una fase de caucho de etileno/C3-C10 alfa-olefina dispersada en la primera, en donde la composición polimérica heterofásica tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) de más de 100 g/10 min. La composición polimérica presenta una buena procesabilidad y un balance mejorado de propiedades mecánicas.

[0010] Para algunas aplicaciones de envasado de alimentos, tales como bolsas de retorta o algunas aplicaciones de envases médicos, es necesario un tratamiento de esterilización. Los procedimientos más comunes de esterilización son el uso de calor (vapor), radiación (radiación beta, electrones, o radiación gamma) o productos químicos (habitualmente óxido de etileno). La esterilización por vapor se lleva a cabo habitualmente en un intervalo de temperaturas de aproximadamente entre 120 y 130 °C. Evidentemente, el tratamiento de un polímero bajo las condiciones de esterilización expuestas anteriormente puede tener un impacto sobre sus propiedades finales.

[0011] Para aplicaciones de envases, es muy importante que las prestaciones de resistencia de sellado del material polimérico, en particular en el área de una junta de soldadura en la que dos películas poliméricas se fijan entre sí, sigan estando a un nivel alto después de haberse sometido a una etapa de esterilización a alta temperatura. Si la esterilización tiene un impacto perjudicial sobre la resistencia de la costura de una junta de soldadura que fija dos películas poliméricas dentro del material de envasado, la junta de soldadura podría abrirse fácilmente bajo la aplicación de un esfuerzo. A este modo de fallo se le denomina también "efecto de pelado" y debería eliminarse tanto como sea posible.

[0012] No obstante, resulta ahora que las prestaciones de resistencia de sellado de un polipropileno heterofásico se ven perjudicadas significativamente durante una etapa de esterilización, en particular con cantidades altas de caucho dispersado en la matriz. En otras palabras, en polipropilenos conocidos modificados para impacto, la mejora de la resistencia a los impactos al aumentar la cantidad de caucho se logra a costa de la resistencia de sellado (o resistencia al pelado). La debilidad de los materiales de polipropileno conocidos modificados para impacto con respecto a sus

prestaciones de resistencia de sellado después de una etapa de esterilización con cargas mayores de caucho limita su uso a recipientes o bolsas pequeños, típicamente menores que 500 g, es decir, a aplicaciones en las que los requisitos sobre la resistencia a los impactos no son los más altos. Dicha limitación está relacionada con el aumento de la tendencia al pelado con cantidades crecientes de la fase de caucho dispersada.

5 **[0013]** De este modo, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de polipropileno que siga presentando una alta resistencia de sellado después de ser sometida a un tratamiento de esterilización, mientras que simultáneamente mantenga la resistencia a los impactos en un nivel alto. Además, la composición final debería seguir teniendo una rigidez suficiente y cumplir requisitos legales, por ejemplo, regulaciones de la FDA en términos de solubles en hexano.

10 **[0014]** Según la presente invención, el objetivo se logra proporcionando una composición polimérica heterofásica, que comprende

- una matriz que comprende un homo- y/o copolímero de propileno,
- una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12, dispersada en la matriz, de manera que la composición polimérica heterofásica además

15 - tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 8 g/10 min,

- comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles; y
- tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) que tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso.

20 **[0015]** El polipropileno que constituye la matriz puede ser un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno, o una mezcla de los mismos.

[0016] En caso de que sea un copolímero de propileno, tiene preferentemente comonómeros obtenidos a partir de olefinas seleccionadas del grupo consistente en etileno, olefinas C₄ a C₂₀, más preferentemente etileno, olefinas C₄ a C₈, o cualquier mezcla de los mismos. Preferentemente, la cantidad de comonómeros es menor que el 8,0 % en peso, más preferentemente menor que el 5,0 % en peso, y todavía más preferentemente menor que el 3,0 % en peso, basándose en el peso del copolímero de propileno. En una realización preferida, es un homopolímero de propileno el que constituye la matriz.

25

[0017] En la presente invención, el término “matriz” debe interpretarse en su significado aceptado comúnmente, es decir, se refiere a una fase continua (en la presente invención, una fase polimérica continua) en la que se pueden dispersar partículas aisladas o discretas, tales como partículas de caucho. El homo- o copolímero de propileno está presente en una cantidad tal que forma una fase continua que puede actuar como matriz.

30

[0018] La fase matricial se puede realizar únicamente con el homo- y/o copolímero de propileno, aunque también puede comprender polímeros adicionales, en particular polímeros que se pueden mezclar homogéneamente con el homo- o copolímero de propileno, y forman juntos una fase continua que puede actuar como matriz. En una realización preferida, por lo menos el 80 % en peso de la matriz, más preferentemente por lo menos el 90 % en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 95 % en peso de la matriz se realiza con el homo- y/o copolímero de propileno. La matriz incluso puede consistir en el homo- y/o copolímero de propileno.

35

[0019] Preferentemente, el homo- y/o copolímero de propileno que constituye la matriz tiene un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 0,3 y 5 g/10 min, más preferentemente dentro del intervalo de entre 0,4 y 4 g/10 min, y todavía más preferentemente dentro del intervalo de entre 0,5 y 3 g/10 min.

40

[0020] Tal como se ha indicado anteriormente, la matriz de homo- y/o copolímero de propileno puede comprender opcionalmente otro(s) polímero(s) que se puede(n) mezclar homogéneamente con el homo- y/o copolímero de propileno. Preferentemente, la matriz, que o bien consiste en el homo y/o copolímero de propileno o bien opcionalmente comprende uno o más polímeros adicionales, tiene un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 0,3 y 5 g/10 min, más preferentemente dentro del intervalo de entre 0,4 y 4 g/10 min, y todavía más preferentemente dentro del intervalo de entre 0,5 y 3 g/10 min.

45

[0021] Preferentemente, el homo- o copolímero de propileno que constituye la matriz se realiza con un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador metalocénico.

[0022] En una realización preferida, el polipropileno que constituye la matriz tiene una distribución de pesos moleculares (MWD) bastante amplia, más preferentemente el polipropileno es multimodal, todavía más preferentemente bimodal. “Multimodal” o “distribución multimodal” describe una distribución de frecuencia que tiene varios máximos relativos. En particular, la expresión “modalidad de un polímero” se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares (MWD), es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso polimérica en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en el proceso de etapas secuenciales, es decir, utilizando reactores acoplados en

50

- una configuración en serie, y usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores presentan cada una de ellas su propia distribución de pesos moleculares que pueden diferir considerablemente entre sí. La curva de la distribución de pesos moleculares del polímero final resultante se puede interpretar como una superposición de curvas de distribución de pesos moleculares de las fracciones poliméricas individuales que, de forma correspondiente, presentarán máximos diferenciados, o por lo menos estarán ensanchadas de forma diferenciada en comparación con las curvas para fracciones individuales.
- [0023]** A un polímero que presente una curva de distribución de pesos moleculares de este tipo se le denomina, respectivamente, bimodal o multimodal.
- [0024]** El polipropileno que constituye la matriz puede ser multimodal, por ejemplo, bimodal. Si el polipropileno que constituye la matriz es multimodal (por ejemplo, bimodal), tiene preferentemente una distribución de pesos moleculares (MWD) de entre 5 y 60, más preferentemente en el intervalo de entre 8 y 25.
- [0025]** No obstante, también es posible usar un polipropileno monomodal. Si se usa, tiene preferentemente una MWD de entre 3 y 8, más preferentemente entre 4 y 7.
- [0026]** Por otra parte, el polipropileno que constituye la matriz tiene preferentemente un peso molecular medio en peso (M_w) de entre 450.000 y 1.400.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 500.000 y 1.200.000 g/mol.
- [0027]** El homo- o copolímero de propileno que constituye la matriz se puede producir mediante una polimerización de propileno o propileno con alfa-olefina y/o etileno, en un proceso único o de múltiples etapas) tal como una polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en solución o combinaciones de las mismas usando catalizadores convencionales. Un homo- o copolímero se puede realizar o bien en reactores de bucle o bien en una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa. Dichos procesos son bien conocidos para los expertos en la materia.
- [0028]** Un catalizador adecuado para la polimerización del polímero de propileno es cualquier catalizador estereoespecífico para polimerización de propileno, que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de entre 40 y 110 °C y a una presión de entre 10 y 100 bar. Son catalizadores adecuados los catalizadores Ziegler-Natta (especialmente un sistema Ziegler-Natta de alto rendimiento que contenga Ti, Cl, Mg y Al) así como catalizadores metalocénicos.
- [0029]** Además de la matriz de polipropileno antes definida, la composición polimérica heterofásica de la presente invención comprende una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 dispersada en la matriz.
- [0030]** Tal como se usa en la presente invención, el término "elastomérica" se corresponde con el significado aceptado comúnmente y se refiere a un material polimérico de tipo caucho de naturaleza más o menos amorfa.
- [0031]** El copolímero elastomérico se dispersa dentro de la matriz polimérica de propileno, es decir, no forma una fase continua sino que, por el contrario, está presente en forma de áreas independientes distribuidas por todo el polipropileno que constituye la matriz.
- [0032]** Preferentemente, el etileno/alfa-olefina C3-C12 elastomérico es un caucho de etileno/propileno, que puede comprender adicionalmente unidades monoméricas de alfa-olefina C4-C12.
- [0033]** En una realización preferida, la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso. Preferentemente, la cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 está dentro del intervalo de entre el 70 % en peso y el 78 % en peso.
- [0034]** Más preferentemente, la fase de caucho de etileno/alfa-olefina C3-C12 es un caucho de etileno/propileno, que comprende además opcionalmente unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C4-C12, en donde la cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12, preferentemente la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno es por lo menos del 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso o incluso por lo menos el 70 % en peso, o todavía más preferentemente más del 70 % en peso, por ejemplo, por lo menos el 72 % en peso o por lo menos el 74 % en peso. Como intervalos preferidos, se pueden mencionar los siguientes: entre el 65 % en peso y el 80 % en peso, entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, o entre el 72 % en peso y el 78 % en peso.
- [0035]** Preferentemente, la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12, que preferentemente tiene una cantidad de por lo menos el 60 % en peso de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12, está presente en una cantidad de por lo menos el 5 % en peso, más preferentemente por lo menos el 10 % en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 15 % en peso o incluso por lo menos el 20 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica heterofásica. Preferentemente, dicha fase de caucho está presente en una cantidad dentro del intervalo de entre el 5 % en peso y el 35 % en peso, más preferentemente entre el 10 % en peso y el 30 % en peso, todavía más preferentemente entre el 15 % en peso y el 30 % en peso, todavía, de forma adicional, más preferentemente entre el 20 % en peso y el 25 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica heterofásica.

[0036] En principio, la composición polimérica heterofásica puede comprender adicionalmente, una o más fases elastoméricas de etileno/alfa-olefina C3-C12 (es decir, en total dos o más fases de caucho de etileno/alfa-olefina C3 a C12), en donde por lo menos una de estas fases de caucho puede tener menos del 60 % en peso de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3 a C12.

[0037] No obstante, en tal caso, la cantidad total de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3 a C12 en las fases de caucho dispersadas debería seguir siendo suficientemente alta como para dar como resultado una fracción soluble en xileno en frío de la composición polimérica heterofásica que tenga una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso. El significado del parámetro "fracción soluble en xileno en frío" se describirá posteriormente de forma más detallada. Si están presentes estas fases adicionales de caucho de etileno/alfa-olefina C3-C12 que tienen menos del 60 % en peso de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3 a C12, su cantidad total es preferentemente menor que el 15 % en peso, más preferentemente menor que el 10 % en peso, todavía más preferentemente menor que el 5 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica heterofásica.

[0038] No obstante, en la presente invención se prefiere que la composición polimérica heterofásica no comprenda ninguna fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 que tenga menos del 60 % en peso de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12.

[0039] Tal como ya se ha indicado, la composición polimérica heterofásica tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 8 kg/10 min.

[0040] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 6 g/10 min, más preferentemente menor que 5 g/10 min, todavía más preferentemente un MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 0,4 g/10 min y 4 g/10 min, todavía, de forma adicional, preferentemente dentro del intervalo de entre 0,5 g/10 min y 3 g/10 min.

[0041] Tal como se ha indicado anteriormente, la fracción soluble en xileno en frío de la composición polimérica heterofásica tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12, más preferentemente una cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno de por lo menos el 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso, todavía más preferentemente por lo menos el 70 % en peso, y todavía, de forma adicional, preferentemente por lo menos el 75 % en peso. Preferentemente, la cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12, más preferentemente la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno está dentro del intervalo de entre el 65 % en peso y el 80 % en peso, más preferentemente entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, todavía más preferentemente entre el 72 % en peso y el 78 % en peso.

[0042] La fracción soluble en xileno en frío comprende las partes amorfas de la matriz de polipropileno y la cantidad total de caucho dispersado dentro de la matriz. No obstante, como la fracción soluble en xileno en frío que se origina a partir de la matriz es bastante baja, la fracción soluble en xileno en frío de la composición polimérica heterofásica indica, como primera aproximación, la cantidad total de caucho. Además, como primera aproximación, el contenido de las unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 tales como unidades monoméricas derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno en frío se corresponde con el contenido de alfa-olefina C3-C12 de la fase de caucho. La fracción soluble en xileno en frío (XCS) es fácil de medir y se usa frecuentemente como un parámetro que indica la cantidad de componentes elastoméricos dentro de composiciones heterofásicas modificadas para impacto.

[0043] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica tiene una fracción soluble en xileno en frío mayor que el 5 % en peso, por ejemplo, por lo menos el 10 % en peso o por lo menos el 20 % en peso. En una realización preferida, la fracción soluble en xileno en frío de la composición polimérica heterofásica está dentro del intervalo de entre el 5 % en peso y el 35 % en peso, más preferentemente entre el 10 % en peso y el 30 % en peso, todavía más preferentemente entre el 15 y el 30 % en peso, todavía, de forma adicional, preferentemente entre el 20 % en peso y el 25 % en peso.

[0044] Preferentemente, la fracción soluble en xileno en frío tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 2 dl/g, más preferentemente por lo menos 2,5 dl/g. En una realización preferida, la fracción soluble en xileno en frío tiene una viscosidad intrínseca dentro del intervalo de entre 2 dl/g y 5 dl/g, más preferentemente entre 2,5 dl/g y 4,5 dl/g.

[0045] El etileno/alfa-olefina C3-C12 elastomérico se puede producir mediante procesos de polimerización conocidos tales como polimerización en solución, en suspensión y en fase gaseosa, usando catalizadores convencionales. Los catalizadores Ziegler-Natta así como los catalizadores metalocénicos son catalizadores adecuados.

[0046] Un proceso ampliamente usado es la polimerización en solución. Etileno junto con propileno y/o una alfa-olefina C4-C12 tal como 1-buteno se polimerizan en presencia de un sistema catalizador en un exceso de disolvente de hidrocarburo. Después de la polimerización se adicionan directamente, si se usan, estabilizadores y aceites. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se vaporizan (*flushed off*) a continuación con agua caliente o vapor, o con desvolatilización mecánica. El polímero, que está en forma de grumos, se seca con deshidratación en tamices, prensas mecánicas u hornos de secado. Los grumos se forman en fardos embalados o se extruyen en pellets.

[0047] El proceso de polimerización en suspensión es una modificación de la polimerización en masa. Los

monómeros y el sistema catalizador se inyectan en el reactor lleno de propileno. La polimerización tiene lugar inmediatamente, formando grumos de polímero que no son solubles en el propileno. Mediante la vaporización (*flashing off*) del propileno y los comonómeros, se completa el proceso de polimerización.

5 [0048] La tecnología de polimerización en fase gaseosa usa uno o más lechos fluidizados verticales. Monómeros y nitrógeno en forma de gas junto con catalizador se alimentan hacia el reactor y se elimina periódicamente producto sólido. El calor de la reacción se elimina a través del uso del gas circulante que sirve también para fluidizar el lecho polimérico. No se usan disolventes, eliminando de este modo la necesidad de separación de los disolventes, lavado y secado.

10 [0049] Se proporciona también información adicional sobre la producción de copolímeros elastoméricos, por ejemplo, en los documentos US 3.300.459, US 5.919.877, EP 0 060 090 A1, y en una publicación empresarial de EniChem "DUTRAL, Ethylene-Propylene Elastomers", páginas 1 a 4 (1991).

[0050] Alternativamente, se pueden usar copolímeros elastoméricos, que están disponibles comercialmente y que cumplen los requisitos indicados.

15 [0051] Si el polímero elastomérico se prepara por separado con respecto al polipropileno que constituye la matriz, el mismo se puede mezclar posteriormente con el polímero matricial a través de unos medios de mezcla convencionales cualesquiera, por ejemplo, mezcla en fusión en una extrusora.

20 [0052] Alternativamente, la fase elastomérica de etileno/C3-C12 se puede preparar como una mezcla de reactor junto con el homo- y/o copolímero de propileno que constituye la matriz, por ejemplo, comenzando con la producción del polímero matricial en un reactor de bucle y opcionalmente un reactor de fase gaseosa, seguida por la transferencia del producto hacia un reactor de fase gaseosa, en el que el polímero elastomérico se polimeriza.

[0053] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica se prepara mediante mezcla en reactor en un proceso multietapa que comprende por lo menos un reactor de bucle y por lo menos un reactor de fase gaseosa.

25 [0054] Preferentemente, se produce una dispersión de la fase elastomérica en el polímero matricial realizando una fase adicional de polimerización en presencia de partículas de polímero matricial, por ejemplo, en forma de una segunda fase de polimerización de una polimerización multifase. Preferentemente, la combinación de la matriz y el copolímero elastomérico se produce en una polimerización de múltiples fases usando dos o más reactores de polimerización, más preferentemente usando reactores de masa y de fase gaseosa (especialmente, reactores de fase gaseosa y lecho fluidizado), de forma especial, preferentemente, usando un reactor de bucle seguido por dos reactores de fase gaseosa o por un reactor de bucle y uno de fase gaseosa. En dicho procedimiento, el sistema catalizador usado puede variar entre las fases aunque, preferentemente, es el mismo para todas ellas. De forma especial, preferentemente, se usa un catalizador heterogéneo prepolymerizado.

30 [0055] Aunque el catalizador puede ser un metaloceno, se prefiere usar catalizadores Ziegler-Natta, por ejemplo, un catalizador de titanio con soporte de haluro inorgánico (por ejemplo, $MgCl_2$), junto con un co-catalizador de alquilaluminio (por ejemplo, trietilaluminio). Como dadores externos se pueden usar silanos, por ejemplo, diciclopentanodimetoxisilano (DCPDMS) o ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS). Dichos sistemas catalizadores se describen en el documento EP 0 491 566 A1.

[0056] Tal como se ha indicado anteriormente, la composición polimérica heterofásica comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles.

40 [0057] Preferentemente, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles es un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles no aromáticos, preferentemente dos enlaces dobles carbono-carbono no aromáticos.

[0058] En una realización preferida, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se selecciona de entre compuestos de divinilo, compuestos alifáticos, dienos, compuestos de bis(citraconimida) y bis(maleimida) aromáticos y/o alifáticos, o cualquier mezcla de ellos.

45 [0059] Preferentemente, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se selecciona de entre aquellos que se pueden polimerizar en presencia de un compuesto generador de radicales, tal como un peróxido.

50 [0060] El compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles puede ser un compuesto de divinilo, tal como divinilnilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano; un compuesto alifático, tal como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato metílico de alilo, y éter vinílico de alilo; un dieno, tal como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno; una bis(maleimida) o bis(citraconimida) aromática y/o alifática, o cualquier mezcla de ellos.

[0061] Dentro de la presente invención, también es posible que el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles sea un polímero de bajo peso molecular que tenga un peso molecular medio en número M_n de 10.000 g/mol o menor, el cual se puede sintetizar a partir de uno o más monómeros insaturados.

[0062] Son ejemplos de dichos polímeros de bajo peso molecular polibutadienos, especialmente cuando las

diferentes microestructuras en la cadena polimérica, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-(vinil) están predominantemente en la configuración 1,2-(vinil), copolímeros de butadieno y estireno que tienen 1,2-(vinil) en la cadena polimérica.

5 **[0063]** Tal como se describirá posteriormente de forma más detallada, las unidades monoméricas obtenidas a partir del compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se introducen preferentemente después de haber preparado la matriz y la fase elastomérica dispersada. En otras palabras, estas unidades monoméricas se originan preferentemente a partir de un post-tratamiento de la matriz y la fase de caucho dispersada con un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles.

10 **[0064]** Sin pretender limitarse a ninguna teoría, se supone que el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles actúa como agente de acoplamiento entre el polímero matricial y la fase de caucho dispersada. Se cree que dichos compuestos se enlazan con una molécula polimérica de la matriz a través de su primer enlace doble y con una molécula polimérica de la fase dispersada a través de su segundo enlace doble, logrando de este modo la acción de acoplamiento, y fomentando así la dispersión del copolímero elastomérico dentro de la fase matricial.

[0065] Preferentemente, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se selecciona de entre 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno, divinilbenceno, o cualquier mezcla de los mismos.

15 **[0066]** Un polímero preferido de bajo peso molecular es polibutadieno, en particular un polibutadieno que tenga más del 50 % en peso del butadieno en la configuración 1,2-(vinil).

20 **[0067]** Preferentemente, la cantidad de unidades monoméricas obtenidas a partir del compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles está dentro del intervalo de entre el 0,01 % en peso y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 0,05 % en peso y el 5 % en peso, todavía más preferentemente entre el 0,1 % en peso y el 3 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica heterofásica.

[0068] Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona una película, que comprende la composición polimérica heterofásica según se ha definido anteriormente.

25 **[0069]** Las películas se pueden preparar mediante cualquier proceso conocido para los expertos. Preferentemente, las películas se producen mediante un proceso de película fundida o un proceso de película soplada. También se puede usar un proceso con un conjunto de rodillos.

[0070] Según otro aspecto, la presente invención proporciona un recipiente o un envase, que comprende la composición polimérica heterofásica según se ha definido anteriormente y/o la película según se ha definido anteriormente.

30 **[0071]** En una realización preferida, el recipiente o envase es una bolsa, preferentemente una bolsa autoportante, por ejemplo, para aplicaciones alimentarias. El recipiente o envase se puede usar también para aplicaciones médicas.

[0072] Preferentemente, la bolsa (por ejemplo, una bolsa autoportante) con contenido tiene un peso mayor que 500 g.

[0073] En una realización preferida, el recipiente o envase se ha sometido a una esterilización por calor, preferentemente en el intervalo de temperaturas de entre 115 y 130 °C, preferentemente esterilización con vapor.

35 **[0074]** En principio, la resistencia de sellado se puede medir desgarrando la costura de soldadura de dos películas de PP, que están unidas por soldadura, con una velocidad definida hasta que se rompa la costura. Se puede medir una o más de las siguientes propiedades para obtener datos con el fin de valorar la resistencia de sellado:

(1) La resistencia de la costura, expresada en MPa. La resistencia de la costura es el esfuerzo más alto que se alcanza en la curva esfuerzo-alargamiento que es el resultado del ensayo de tracción.

40 (2) Alargamiento de rotura (arotura), expresado en %. El alargamiento de rotura es la longitud de la muestra en el momento de la rotura con respecto a la longitud original de la muestra.

(3) Trabajo de rotura (Trotura): Trotura es el resultado de la integral de la curva esfuerzo-alargamiento en el intervalo entre 0 y el alargamiento de rotura.

(4) El número de muestras que presentaron un efecto de pelado en lugar de rotura de la película.

45 **[0075]** Según otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de la composición polimérica heterofásica según se ha definido anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

(i) proporcionar una composición polimérica heterofásica no modificada que comprende

- una matriz que comprende un homo- y/o copolímero de propileno,
- una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 dispersada en la matriz,

(ii) someter la composición polimérica heterofásica no modificada de la etapa (i) a una etapa de modificación reactiva con un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles.

[0076] Con la expresión “no modificada”, se pretende significar que la composición polimérica heterofásica no ha sido sometida todavía a una etapa de modificación reactiva, es decir, está no modificada reactivamente.

5 **[0077]** En una realización preferida, la composición polimérica heterofásica no modificada tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) de 1,5 g/10 min o menor, más preferentemente 1,0 g/10 min o menor. Preferentemente, tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 0,3 y 1,5 g/10 min, más preferentemente entre 0,4 y 1,0 g/10 min. Seleccionando los intervalos preferidos de MFR indicados anteriormente, es posible mejorar la morfología de fase de la composición polimérica heterofásica. Durante la etapa de modificación reactiva, puede producirse alguna degradación de cadenas poliméricas, que, a su vez, puede dar como resultado un aumento del índice de fluidez MFR. No obstante, las condiciones del proceso de la etapa de modificación reactiva se deben seleccionar de manera que den como resultado una composición polimérica heterofásica modificada reactivamente que tenga un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 8 g/10 min.

15 **[0078]** Con respecto a la preparación y las propiedades del homo- y/o copolímero de propileno que constituye la matriz, se puede hacer referencia a las declaraciones ofrecidas anteriormente.

[0079] Con respecto a la preparación del copolímero elastomérico, se puede hacer referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente.

[0080] Después de haber proporcionado la composición polimérica heterofásica no modificada de la etapa (i), se lleva a cabo una etapa de modificación reactiva (ii) con un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles.

20 **[0081]** Con respecto al compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles que se puede usar para la etapa de modificación reactiva, se puede hacer referencia a las declaraciones realizadas anteriormente cuando se describe el polímero heterofásico que ya ha sido sometido a una etapa de modificación (es decir, que ya comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de dicho compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles).

25 **[0082]** Preferentemente, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se adiciona a la composición polimérica heterofásica no modificada mediante sorción desde la fase de vapor. No obstante, la mezcla del compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles con la composición polimérica heterofásica no modificada también se puede lograr mediante otras técnicas conocidas de mezcla cualesquiera.

[0083] Preferentemente, la etapa de modificación reactiva (ii) se lleva a cabo en presencia de agentes formadores de radicales, tales como peróxidos.

30 **[0084]** Después de la mezcla del compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles y la composición polimérica heterofásica no modificada, opcionalmente en presencia de un peróxido, la mezcla resultante se somete a un tratamiento térmico, preferentemente en el intervalo de temperaturas de entre 180 °C y 250 °C.

35 **[0085]** Preferentemente, el calentamiento y la fusión de la mezcla de composición polimérica heterofásica, compuesto poliinsaturado, y opcionalmente peróxido, tiene lugar en una atmósfera del compuesto poliinsaturado volátil y, opcionalmente, un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, preferentemente en amasadoras o extrusoras de tipo continuo, con preferencia en extrusoras de doble husillo.

40 **[0086]** También es posible modificar directamente el polímero heterofásico en la masa fundida inyectando el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles, opcionalmente junto con un compuesto formador de radicales en la masa fundida, por ejemplo, en una de las zonas de calentamiento de una extrusora. Preferentemente, la etapa de modificación reactiva puede comprender entonces:

- fundir la composición polimérica heterofásica no modificada, preferentemente en una extrusora,
- adicionar el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles, opcionalmente en combinación con un peróxido, a la masa fundida polimérica,
- calentar la masa fundida a entre 220 y 250 °C para eliminar monómeros que no han reaccionado y productos de descomposición.

45 **[0087]** Preferentemente, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se adiciona a la composición polimérica heterofásica no modificada en una cantidad de entre el 0,01 % en peso y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 0,05 % en peso y el 5 % en peso, todavía más preferentemente entre el 0,1 % en peso y el 3 % en peso, sobre la base del peso de la mezcla total.

50 **[0088]** Por ejemplo, en los documentos EP 1391482 A1 ó EP 1167404 A1, cuya exposición se incorpora a la presente, se dan a conocer detalles adicionales sobre la modificación reactiva de una composición polimérica heterofásica con compuestos poliinsaturados que tienen por lo menos dos enlaces dobles.

[0089] Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición polimérica heterofásica, que comprende

- una matriz que comprende un homo- y/o copolímero de propileno,
- una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 dispersada en la matriz, de manera que la composición polimérica heterofásica además
- tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) de 1,5 g/10 min o menor,
- comprende un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles; y
- tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) que tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso.

[0090] Tal como ya se ha descrito anteriormente, esta composición se puede someter a continuación a una etapa de tratamiento apropiada, por ejemplo, tratamiento térmico, para iniciar la reacción de acoplamiento del compuesto aditivo poliinsaturado con el polímero matricial y el polímero elastomérico.

[0091] Preferentemente, el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles está presente en una cantidad de entre el 0,01 y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 0,05 y el 5 % en peso, todavía más preferentemente entre el 0,1 y el 3 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica heterofásica.

[0092] Con respecto al compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles que se puede usar para la etapa de modificación reactiva, se puede hacer referencia a las declaraciones realizadas anteriormente cuando se describe el polímero heterofásico que ya se ha sometido a una etapa de modificación (es decir, que ya comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de dicho compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles).

[0093] Con respecto a la preparación y las propiedades del homo- y/o copolímero de propileno que constituye la matriz, se puede hacer referencia a las declaraciones ofrecidas anteriormente.

[0094] Con respecto a la preparación del copolímero elastomérico, se puede hacer referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente.

[0095] Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de la composición polimérica heterofásica modificada reactivamente tal como se ha definido anteriormente (es decir, la composición polimérica que ya se ha sometido a modificación reactiva y comprende unidades monoméricas obtenidas a partir del compuesto insaturado que tiene por lo menos dos enlaces dobles) para la preparación de recipientes esterilizables o esterilizados, tales como bolsas de retorta o envases médicos.

[0096] Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de la composición polimérica heterofásica modificada reactivamente tal como se ha definido anteriormente, para mejorar la resistencia de sellado en recipientes o envases esterilizables o esterilizados.

[0097] A continuación se ilustrará más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

Ejemplos

Métodos de medición

1. Mw, Mn, MWD

[0098] Se determinaron el peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y, por lo tanto, la distribución de pesos moleculares ($MWD=Mw/Mn$) mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) basándose en métodos de ensayo normalizados ISO 16014-2:2003 e ISO 16014-4:2003.

[0099] Los promedios de los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares se midieron en un instrumento de Waters Alliance GPCV2000 SEC con viscosímetro en línea a 140 grados Celsius usando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT) como eluyente. Se usó un conjunto de dos lechos mezclados y una columna de Gel TSK de 107 Å de TosoHaas, y el sistema se calibró con patrones de poliestireno de NMWD (de los laboratorios Polymer).

2. Índice de fluidez (MFR)

[0100] Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg (MFR_2) a 230 °C para el polipropileno y a 190 °C para el polietileno. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado a la ISO 1133, en 10 minutos, a una temperatura de 230 °C ó 190 °C respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg.

3. Contenido de comonómeros

[0101] El contenido de comonómeros (% en peso) se puede determinar de una manera conocida basándose en una determinación por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C -NMR.

4. Fracción soluble en xileno en frío (XCS, % en peso)

5 [0102] La fracción soluble en xileno en frío (XCS) se determinó a 23 °C según la ISO 6427.

5. Viscosidad intrínseca

[0103] La viscosidad intrínseca (IV) se determinó según la ISO 1628-1 a 135 °C con decalín como disolvente.

6. Dynatest, medido a 23 °C

10 [0104] El Dynatest mide la tenacidad y la extensibilidad del material. La energía de rotura normalizada W_F/d [J/mm] se puede considerar como la energía total por mm de grosor que puede soportar una película antes de romperse. Cuanto mayor sea este valor, más tenaz será el material. La energía de rotura normalizada W_F/d [J/mm] se mide según la ISO 7765-2.

7. Mediciones de la resistencia de la costura

15 [0105] La resistencia de la costura se mide rasgando la costura con una velocidad definida, hasta que se rompa. El procedimiento de medición es el siguiente:

20 [0106] Dos películas de PP idénticas se sueldan entre sí aplicando una temperatura definida y una presión definida durante un tiempo definido. En el presente caso, esta soldadura se realizó a dos temperaturas diferentes (180 °C y 220 °C) con una fuerza de 300 N durante 0,5 segundos. A continuación, se mide la resistencia de dicha junta de soldadura por medio de un Ensayo de Tracción de acuerdo con la ISO 527: a una temperatura de 23 °C, la junta de soldadura se fija con mordazas. Las mordazas comienzan a moverse separándose una de otra y al hacer esto aplican esfuerzo a la película/junta de soldadura. El movimiento de las mordazas continúa hasta uno de los siguientes acontecimientos:

(a) la película se rompe cerca de la junta de soldadura (en este caso modo de fallo deseado) o

(b) la junta de soldadura se abre (denominado "efecto de pelado", este modo de fallo no se desea para los materiales descritos en la presente invención)

25 [0107] Durante esta medición, se miden continuamente los siguientes parámetros:

(1) La fuerza que resiste la película en función del alargamiento real de la película. Esto se registra continuamente, en cualquier momento de la medición se obtiene el alargamiento real y el esfuerzo que opuso la película a este alargamiento.

30 El parámetro "εrotura" (=alargamiento de rotura) representa la longitud de la película en relación con la longitud original en el momento en el que la película o junta de soldadura se rompe. Viene dado en %, siendo el 100 % la longitud original de la muestra antes de la medición.

El parámetro "Trotura" (=trabajo de rotura) representa la energía total que ha consumido la película/junta de soldadura hasta el momento en el que la película/junta de soldadura se rompe.

35 (2) Cada medición se realiza sobre 10 juntas de soldadura. Después de las mediciones, las muestras rotas se evalúan en relación con el modo de fallo (a) o (b). En los ejemplos, se proporcionan también valores para el "pelado": esto significa cuántas muestras de 10 presentaron el modo de fallo (b) no deseado: se desea que este valor sea lo más bajo posible, idealmente 0.

8. Temperatura de fusión

40 [0108] Se midió la temperatura de fusión T_m con calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA820 Mettler sobre muestras de entre 5 y 10 mg, típicamente $8 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron curvas de fusión durante barridos de calentamiento de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. La temperatura de fusión se tomó como el pico.

9. Cantidad de solubles en n- hexano.

45 [0109] La cantidad de solubles en n-hexano se midió según el método FDA CFR21 § 177:1520. Procedimiento: una muestra de 1 g de una película polimérica de 100 µm de grosor (producida en una extrusora de películas fundidas PM30 usando una temperatura de 40 °C del rodillo de enfriamiento) se extrajo a 50 °C en 400 ml de n-hexano durante 2 horas y, a continuación, se filtró en un papel filtro n.º 41. A continuación, el filtrado se evaporó, y el residuo total se pesó como una medida de la fracción extraíble en n-hexano.

II. Preparación de las muestras de ensayo

Ejemplos CE1 y CE2

[0110] En los siguientes ejemplos, se prepararon dos composiciones poliméricas heterofásicas CE1 y CE2 que no se habían sometido a ningún post-tratamiento, es decir, ni mediante viscorreducción ni mediante modificación reactiva con un compuesto poliinsaturado. Estas muestras CE1 y CE2 difieren en la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno en la fase de caucho, expresadas por la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno en frío (C3(XCS)) de la composición polimérica heterofásica.

[0111] Las composiciones de polipropileno heterofásicas CE1 y CE2 se produjeron en un proceso de polimerización multifase que constaba de un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa, usando un sistema catalizador Ziegler-Natta convencional, tal como es sabido en la técnica. En el reactor de bucle, se produjo un homopolímero de propileno que se transfirió posteriormente al reactor de fase gaseosa en donde se produjo la fase elastomérica de etileno/propileno.

[0112] En la Tabla 1a se muestran las propiedades de las composiciones finales.

Ejemplos CE3 y CE4

[0113] Las muestras CE1 y CE2 se sometieron a un tratamiento de modificación por viscorreducción. La viscorreducción del polipropileno por tratamiento con peróxidos y/o irradiación es un tratamiento de post-modificación bien conocido del polipropileno para ajustar adicionalmente de forma precisa las propiedades del polímero. La viscorreducción se efectuó alimentando el polímero heterofásico hasta una extrusora de doble husillo Prism TSE24 40D con un perfil de temperatura 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220 °C y una velocidad de husillo de 300 rpm. Después de calentar y fundir el polímero, el peróxido de viscorreducción 2,5-dimetil-2,5di(tert-butilperoxi)hexano se inyecta directamente en la extrusora, alcanzando una concentración de entre el 0,05 y el 0,4 % en peso del peróxido de viscorreducción.

[0114] Nuevamente, las muestras CE3 y CE4 difieren en la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno en la fase de caucho, expresadas por la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno en frío (C3(XCS)).

[0115] En la Tabla 1b se muestran las propiedades de las composiciones finales.

Ejemplos CE5 y E1

[0116] Las muestras CE1 y CE2 se sometieron a una etapa de modificación reactiva usando un polibutadieno de bajo peso molecular que actuaba como el compuesto poliinsaturado, obteniéndose de este modo las muestras CE5 y E1.

[0117] La modificación se efectuó alimentando al polímero heterofásico hacia una extrusora de doble husillo Prism TSE24 40 D con un perfil de temperatura 80/200/210/220/220/230/230/220/225/220 °C y una velocidad de husillo de 300 rpm. Después de calentar y fundir el polímero, el agente formador de radicales libres, de descomposición térmica, carbonato de tert-butilperoxi isopropilo se inyecta directamente en la extrusora, alcanzando una concentración de entre el 0,05 y el 0,4 % en peso del agente formador de radicales libres, de descomposición térmica. A través de un segundo puerto de inyección, un polibutadieno de bajo peso molecular (1,2-polibutadieno con el 65 % en peso de las unidades de butadieno en la configuración 1,2-vinil y un peso molecular Mn de 2.100 g/mol) que actúa como el compuesto poliinsaturado se inyecta en la misma zona de la extrusora en la que se había adicionado el agente formador de radicales libres, de descomposición térmica. La mezcla de masa fundida polimérica/líquido/gas se hace pasar a través de la extrusora, a continuación hacia una desvolatilización intensiva, se descarga y se convierte en pellets.

[0118] En la Tabla 1c se muestran las propiedades de las composiciones finales.

[0119] De cada una de las composiciones poliméricas según CE1-CE5 y E1, se prepararon dos películas fundidas de 100 µm de grosor en una extrusora de películas (Extrusora PM 30) con una temperatura de la masa fundida de entre 240 y 280 °C, una presión de fusión de entre 40 y 80 bar, una velocidad de rotación de los husillos de la extrusora de 50 rpm y una temperatura del rodillo de enfriamiento de 15 °C, a las que se unió por soldadura según se ha descrito anteriormente bajo el título "Mediciones de la resistencia de la costura". Posteriormente, se midieron, antes y después de la esterilización, el alargamiento de rotura a rotura y el consumo de trabajo de rotura de la costura Trotura (véanse las explicaciones ofrecidas anteriormente bajo el epígrafe "Mediciones de la resistencia de la costura"). Además, se anotó el tipo de modo de fallo (rotura de la película cerca de la junta de soldadura o abertura de la junta de soldadura, es decir, "efecto de pelado"). Con las películas que se obtuvieron según este párrafo se llevaron a cabo también las mediciones Dynatest. Los resultados se proporcionan a continuación.

Tabla 1a: composiciones poliméricas heterofásicas no modificadas

			No modificado	
			CE1	CE2
Compuesto	Peróxido	[% peso]	no	no
	Aditivo poliinsaturado	[% peso]	no	no
	MFR	[g/10 min]	0,7	0,7
	XCS	[% peso]	22,9	22,1
	IV(XCS)	[dl/g]	3,72	3,21
	C3(XCS)	[% peso]	47	77,2
	C2-total	[% peso]	23,9	7,2
	Solubles en hexano	[% peso]	1,88	1,19
Dynatest 23 °C	W _F /d	[J/mm]	19,3	41,9
Resistencia de la costura antes de la esterilización	Arotura	[%]	380	426
	Trotura	[J]	7,31	9,74
	Pelado	[de 10]	0	1
Resistencia de la costura después de la esterilización	arotura	[%]	14	146
	Trotura	[J]	0,21	4,87
	Pelado	[de 10]	10	10
Resistencia de la costura antes de la esterilización	arotura	[%]	na	na
	Trotura	[J]	na	na
	Pelado	[de 10]	na	na
Resistencia de la costura después de la esterilización	arotura	[%]	na	na
	Trotura	[J]	na	na
	Pelado	[de 10]	na	na

Tabla 1b: polímeros heterofásicos modificados por viscorreducción

			VISCORREDUCIDOS	
			CE3	CE4
Compuesto	Peróxido adicionado	[% peso]	0,15	0,09
	Aditivo poliinsaturado	[% peso]	no	no
	MFR	[g/10 min]	2,2	2,2
	XCS	[% peso]	19,8	21,8
	IV(XCS)	[dl/g]	3,43	3,12
	C3(XCS)	[% peso]	45,2	76,9
	C2-total	[% peso]	22,9	7,4
	Solubles en hexano	[% peso]	3,56	2,28
Dynatest 23 °C	W_F/d	[J/mm]	na	na
Resistencia de la costura antes de la esterilización	arotura	[%]	407	425
	Trotura	[J]	7,37	8,21
180 °C	Pelado	[de 10]	0	10
Resistencia de la costura después de la esterilización	arotura	[%]	16	33
	Trotura	[J]	0,34	0,81
180 °C	Pelado	[de 10]	0	10
Resistencia de la costura antes de la esterilización	Arotura	[%]	394	44
	Trotura	[J]	7,23	1
220 °C	Pelado	[de 10]	0	10
Resistencia de la costura después de la esterilización	arotura	[%]	11	22
	Trotura	[J]	0,22	0,4
220 °C	Pelado	[de 10]	10	10

Tabla 1c: polímeros heterofásicos sometidos a modificación reactiva

			MODIFICACIÓN REACTIVA	
			CE5	E1
Compuesto				
	Peróxido adicionado	[% peso]	0,3	0,3
	Aditivo poliinsaturado	[% peso]	0,1	0,1
	MFR	[g/10 min]	2	2,1
	XCS	[% peso]	16,8	20,5
	IV(XCS)	[dl/g]	3,12	2,91
	C3(XCS)	[% peso]	47,1	77,8
	C2-total	[% peso]	22,5	7,1
	Solubles en hexano	[% peso]	2,81	1,71
Dynatest 23 °C	W _F /d	[J/mm]	8,2	30
Resistencia de la costura antes de la esterilización	arotura	[%]	255	458
	Trotura	[J]	4,8	9,6
180 °C	Pelado	[de 10]	0	0
Resistencia de la costura después de la esterilización	arotura	[%]	30	175
	Trotura	[J]	0,69	5,45
180 °C	Pelado	[de 10]	0	2
Resistencia de la costura antes de la esterilización	arotura	[%]	254	469
	Trotura	[J]	4,97	9,95
220 °C	Pelado	[de 10]	0	0
Resistencia de la costura después de la esterilización	arotura	[%]	26	190
	Trotura	[J]	0,6	5,91
220 °C	Pelado	[de 10]	0	0

[0120] A partir de los datos proporcionados en las Tablas, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

5 [0121] Para las composiciones poliméricas heterofásicas que no han sido modificadas (ni por viscorreducción ni por modificación reactiva con compuestos poliinsaturados), se produce una reducción drástica en la resistencia de la costura después de la esterilización y todas las muestras esterilizadas presentan el efecto de pelado no deseado, con independencia del contenido de propileno en la fase de caucho.

10 [0122] Después de realizar un tratamiento de modificación por viscorreducción, es solamente la muestra que tiene una cantidad menor de propileno en la fase de caucho (muestra CE3) la que presenta alguna mejora con respecto al efecto de pelado. No obstante, a una temperatura de soldadura elevada (220 °C), ambas muestras presentan un efecto de pelado pronunciado después de la esterilización.

[0123] La modificación reactiva con compuestos poliinsaturados da como resultado una supresión del efecto de pelado después de la esterilización, con independencia de la cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno en la fase de caucho. No obstante, es solamente la muestra con una fase de caucho rica en propileno (es decir, un

contenido de la fracción soluble en xileno en frío, del propileno, mayor que el 60 % en peso) y un MFR total menor que 8 g/10 min la que presenta también valores sorprendentemente altos para el alargamiento de rotura (arotura) y el trabajo de rotura (Trotura) después de la esterilización, lo cual indica una alta resistencia de la costura después de la esterilización.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica heterofásica, que comprende
 - una matriz que comprende un homo- y/o copolímero de propileno,
 - una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12, dispersada en la matriz,
- 5 de manera que la composición polimérica heterofásica además
 - tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 8 g/10 min,
 - comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles, y
 - tiene una fracción soluble en xileno en frío que tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso.
- 10 2. Composición polimérica heterofásica según la reivindicación 1, en la que la cantidad del homo- y/o copolímero de propileno en la matriz es por lo menos el 80 % en peso, más preferentemente por lo menos el 90 % en peso, sobre la base del peso de la matriz.
- 15 3. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 es un caucho de etileno/propileno, que puede comprender adicionalmente unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C4-C12.
4. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso.
- 20 5. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición polimérica heterofásica tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) en el intervalo de entre 0,4 g/10 min y 4 g/10 min.
6. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición polimérica heterofásica tiene una fracción soluble en xileno en frío mayor que el 5 % en peso, más preferentemente por lo menos el 10 % en peso, todavía más preferentemente en el intervalo de entre el 15 y el 30 % en peso.
- 25 7. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción soluble en xileno en frío de la composición polimérica heterofásica tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 en el intervalo de entre el 65 y el 80 % en peso.
- 30 8. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción soluble en xileno en frío de la composición polimérica heterofásica tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 2,0 dl/g, más preferentemente por lo menos 2,5 dl/g.
9. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles es un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles carbono-carbono no aromáticos.
- 35 10. Composición polimérica heterofásica según la reivindicación 9, en la que el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se selecciona de entre compuestos de divinilo, compuestos alílicos, dienos, compuestos de bis(maleimida) y bis(citraconimida) aromáticos y/o alifáticos, o cualquier mezcla de ellos.
11. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades monoméricas obtenidas a partir del compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles está en el intervalo de entre el 0,01 % en peso y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 0,05 % en peso y el 5 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica heterofásica.
- 40 12. Película, que comprende la composición polimérica heterofásica según se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Recipiente, que comprende la composición polimérica heterofásica según se define en una de las reivindicaciones 1 a 11 y/o la película según se define en la reivindicación 12.
- 45 14. Recipiente según la reivindicación 13, que se ha sometido a una esterilización por calor.
15. Proceso para la preparación de la composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las siguientes etapas:

- (i) proporcionar una composición polimérica heterofásica no modificada que comprende
- una matriz que comprende un homo- y/o copolímero de propileno,
 - una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 dispersada en la matriz,
- (ii) someter la composición polimérica heterofásica no modificada de la etapa (i) a una etapa de modificación reactiva con un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles.
- 5
16. Proceso según la reivindicación 15, en el que el compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles se selecciona de entre compuestos de divinilo, compuestos alílicos, dienos, compuestos de bis(maleimida) y bis(citraconimida) aromáticos y/o alifáticos, o cualquier mezcla de ellos.
- 10
17. Proceso según la reivindicación 15 ó 16, en el que la composición polimérica heterofásica no modificada tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 1,5 g/10 min.
18. Proceso según una de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la etapa de modificación reactiva se lleva a cabo en presencia de un agente formador de radicales, preferentemente un peróxido.
19. Composición polimérica heterofásica, que comprende
- una matriz que comprende un homo- y/o copolímero de propileno,
 - una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina C3-C12 dispersada en la matriz,
- 15
- de manera que la composición polimérica heterofásica además
- tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) menor que 1,5 g/10 min,
 - comprende un compuesto que tiene por lo menos dos enlaces dobles, y
 - tiene una fracción soluble en xileno en frío que tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C3-C12 de por lo menos el 60 % en peso.
- 20
20. Uso de la composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones 1 a 11, para la preparación de recipientes esterilizables o esterilizados, tales como bolsas de retorta o envases médicos.