



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 685**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07856576 .9**

96 Fecha de presentación : **11.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094783**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Copolímeros de polipropileno heterofásicos de alta fluidez del fundido mejorados.**

30 Prioridad: **18.12.2006 EP 06026236**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.07.2011

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

72 Inventor/es: **Malm, Bo;**
Tuominen, Olli;
Vestberg, Torvald y
Korhonen, Esa

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

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

Copolímeros de polipropileno heterofásicos de alta fluidez del fundido mejorados

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica con una combinación mejorada de procesabilidad, rigidez y rendimiento en el ensayo de caída. Estas composiciones pueden emplearse para la producción de artículos moldeados, en particular artículos moldeados por inyección tales como recipientes de plástico de pared delgada. Además, la invención se refiere a un procedimiento para preparar las composiciones de polímero.

Las piezas moldeadas por inyección para aplicaciones de envasado de pared delgada tales como envasado de alimentos y vasos de plástico plantean requisitos específicos con respecto a los materiales poliméricos empleados para producir estos artículos. Resulta de importancia primordial para estas aplicaciones de producción en masa una buena procesabilidad, que generalmente se manifiesta en una alta velocidad de flujo del fundido de las composiciones correspondientes. Por otro lado, los artículos deben proporcionar suficiente rigidez para sostener el contenido tal como productos alimenticios contenidos en los mismos así como tener suficiente rigidez para apilarse. Finalmente, los materiales también deben resistir daños de compresión mecánica, que se producen frecuentemente, por ejemplo, al dejar caer los artículos.

Los polímeros basados en polipropileno tienen muchas características, que los hacen adecuados para aplicaciones tales como artículos moldeados, pero también para tuberías, adaptadores y espumas.

Frecuentemente, los productos de polipropileno de alta rigidez se basan en materiales de alto peso molecular, que se nuclean a menudo añadiendo agentes de nucleación, es decir la cristalización comienza a una temperatura mayor y la velocidad de cristalización es alta.

Sin embargo, para aumentar la tasa de producción durante la extrusión, se prefiere generalmente un polímero de alta fluidez. Este requisito de procesabilidad puede lograrse mediante composiciones de bajo peso molecular con una baja viscosidad, es decir composiciones de alta velocidad de flujo del fundido (MFR), que no obstante habitualmente tienen menos rigidez.

Además, las composiciones que proporcionan rigidez son habitualmente frágiles y por tanto los productos generados a partir de estos materiales presentan una escasa resistencia al impacto y son susceptibles a daños estructurales cuando se dejan caer.

Por tanto, un problema general de las composiciones de polipropileno usadas en estas aplicaciones es reconciliar los requisitos opuestos de alta procesabilidad, rigidez e integridad de compresión.

Un aspecto de este problema, en el que se ha centrado el estado de la técnica es combinar un material de fase de matriz de polipropileno de alta fluidez del fundido con un material de fase dispersa de copolímero de polipropileno-etileno elastomérico de baja fluidez del fundido (caucho EPR). Estos materiales heterofásicos combinados a menudo presentan una mejor resistencia al impacto debido a las partículas de caucho dispersadas en la fase de matriz de PP. No obstante, la desventaja de estas composiciones es una velocidad de flujo del fundido total reducida. Tales copolímeros heterofásicos se dan a conocer en el documento US 2005/0038208. Sin embargo, los ejemplos presentados no cumplen con los requisitos de alta MFR para su procesabilidad. Lograr valores de MFR suficientemente altos de la fase de matriz como para proporcionar la fluidez del fundido objetivo de la composición total es un problema que se encuentra frecuentemente. Por otro lado, también se desea alcanzar un alto contenido en caucho. Además, aunque la invención de Dahn *et al.* se centra en la resistencia al impacto no considera el rendimiento de compresión de materiales producidos a partir de las composiciones.

Otro método para aumentar la fluidez del fundido de polipropileno heterofásico, que se denomina "reducción de la viscosidad", se da a conocer en el documento EP 1 354 901. En el mismo, las composiciones de poliolefina se funden y se tratan con peróxidos orgánicos, que rompen moléculas de polímeros de cadenas largas, reduciendo así la longitud de cadena y aumentando la MFR. Sin embargo, la reducción de la viscosidad tiene varias desventajas, tales como la inducción de un olor desagradable, así como sacrificios en la rigidez y termoestabilidad. Naturalmente, sería ventajoso lograr estas propiedades en una composición preparada en reactor, sin una fase de tratamiento adicional. Además, esta descripción de patente no menciona propiedades de ensayo de caída ni el aspecto de estabilidad a la compresión de los artículos de copolímero de propileno producidos en general.

En el documento EP 0 790 262 se han logrado copolímeros de propileno-etileno de alta MFR. Sin embargo, en este caso tampoco hay ninguna descripción de valores de carga superior o ensayo de caída de las composiciones. No se ha considerado la cuestión de las propiedades de compresión. Además, se encuentran problemas en la dispersión del caucho en la fase de matriz.

Por tanto, existe la necesidad de composiciones basadas en polipropileno para artículos moldeados por inyección que tengan una buena procesabilidad, mientras que al mismo tiempo se logre una resistencia a la compresión superior. Considerando los problemas tratados anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar

una composición basada en polipropileno que puede procesarse a temperaturas de fusión y/o presión de fusión inferiores, pero que todavía da como resultado un material de alta rigidez, y una excelente estabilidad a la compresión, en particular a bajas temperaturas.

- 5 La presente invención se basa en el hallazgo de que los objetos anteriores pueden lograrse en una composición de polipropileno con una alta velocidad de flujo del fundido y una absorción de energía de compresión aumentada en la fase de caucho de la composición de polipropileno.

Por tanto, la invención proporciona una composición de polipropileno que comprende un copolímero de propileno heterofásico que comprende:

- a) una fase de matriz (A) que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno, y
- 10 b) una fase dispersa (B) que comprende un caucho de copolímero de propileno dispersado en la fase de matriz (A), en la que
- (i) la composición de polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR_2 de 50 g/10 min o mayor,
- (ii) el caucho de copolímero de propileno de la fase dispersa (B) tiene un contenido en comonomero del 40% en peso o mayor, y
- 15 (iii) la viscosidad intrínseca VI de la fase dispersa (B) y la MFR_2 de la fase de matriz (A) cumplen la siguiente relación:

$$\frac{\log_{10} (MFR_2 (A))}{VI (B)} \geq 0,60 .$$

- 20 Con respecto a la razón entre la velocidad de flujo del fundido de la matriz y la viscosidad intrínseca de la fase dispersa, tal como se expresa en la característica (iii), aunque se desea una razón alta para optimizar las propiedades mecánicas, se encontró que esta diferencia no debe ser demasiado grande, porque esto puede provocar dificultades al dispersar el caucho en la fase de matriz. Además, preferiblemente la razón de la MFR_2 de la fase de matriz con respecto a la VI de la fase dispersa debe ser mayor o igual a 0,66, más preferiblemente mayor o igual a 0,75, incluso más preferiblemente mayor o igual a 1,00 y lo más preferiblemente mayor o igual a 1,20.

- 25 Una característica esencial de la composición de la presente invención es la presencia de una fase dispersa en el copolímero de propileno heterofásico que comprende un caucho de copolímero elastomérico de propileno y al menos un comonomero de olefina en una cantidad comparablemente alta del 40% en peso o más. La presencia de tal copolímero de propileno elastomérico mejora el rendimiento al impacto del polímero final.

- 30 En el contexto de la invención, los términos “caucho” y “copolímero elastomérico” se usan como sinónimos. Las condiciones para la copolimerización están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de caucho de etileno-propileno (EPR). Se dan a conocer condiciones típicas, por ejemplo, en Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, vol. 6, págs. 545 a 558. Se obtiene un producto elastomérico cuando el contenido en comonomero del polímero está dentro de un intervalo determinado.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico consiste en fase de matriz (A) y fase dispersa (B).

- 35 Se prefiere además que la fase de matriz comprenda, más preferiblemente consista en, un homopolímero de propileno. En el contexto de la invención, el término homopolímero representa un polímero con menos del 1% en peso de comonomero. Por tanto, el homopolímero de la invención también puede ser preferiblemente un minicopolímero al azar.

- 40 Sin embargo, si la fase de matriz (A) comprende un copolímero de propileno, se prefiere que los comonomeros se seleccionen de etileno o una alfa-olefina C_4 a C_{10} tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos. Lo más preferido es que el comonomero sea etileno.

Preferiblemente, el homopolímero y/o copolímero de propileno de la fase de matriz comprende al menos el 75% en moles de unidades de propileno.

- 45 Preferiblemente, la MFR_2 (medida a 2,16 kg/230°C) de la composición es de 60 g/10 min o mayor, más preferiblemente de 65 g/10 min o mayor, incluso más preferiblemente de 75 g/10 min o mayor. La MFR_2 de la composición será habitualmente inferior a 300 g/10 min.

Además, según la presente invención, el caucho de copolímero de propileno de la fase dispersa tiene preferiblemente un contenido en comonomero del 45% en peso o mayor, más preferiblemente del 48% en peso o mayor e incluso más preferiblemente del 50% en peso o mayor.

En una realización preferida, los comonómeros del caucho de copolímero de propileno de la fase dispersa (B) se seleccionan del etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀ tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos. El etileno es el comonómero más preferido.

- 5 Además, de preferencia, el contenido total en comonómero del copolímero de propileno heterofásico, tal como se mide mediante FTIR, es de al menos el 6,5% en peso, más preferiblemente al menos el 7,0% en peso, y lo más preferiblemente al menos el 8,0% en peso.

Todavía adicionalmente, se cumple preferiblemente la siguiente relación entre la velocidad de flujo del fundido de la fase de matriz (A) y la velocidad de flujo del fundido de la fase de caucho (B):

$$0,01 < \log_{10} \left(\frac{MFR_2(A)}{MFR_2(B)} \right) < 3,9$$

- 10 Más preferiblemente, el límite inferior en la relación anterior es mayor que 0,1, y todavía más preferiblemente, mayor que 0,2. Preferiblemente el límite superior en la relación anterior es de 3,0, más preferiblemente menor que 2,5, incluso más preferiblemente menor que 2,0 y lo más preferiblemente menor que 1,5. La MFR₂(B) puede calcularse a partir de la regla de mezcla, cuando se conoce la MFR₂(final) y la MFR₂(A). Según la regla de mezcla se satisface la siguiente condición:

$$15 \quad \frac{1}{(\log_{10} MFR_2(final))} = \frac{\text{fracción en peso (A)}}{(\log_{10} MFR_2(A))} + \frac{\text{fracción en peso (B)}}{(\log_{10} MFR_2(B))}$$

La fase dispersa de copolímero de polipropileno puede tener una distribución de peso molecular unimodal. En tal caso, preferiblemente el caucho se realiza únicamente del copolímero de polipropileno al azar. Sin embargo, también podría comprender uno o más componentes poliméricos adicionales que tienen un peso molecular adaptado al peso molecular del copolímero al azar para mantener la distribución de peso molecular unimodal y/o distribución de comonómeros bimodal.

- 20 Sin embargo, según una realización preferida, la fase dispersa (B) de copolímero de polipropileno tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferiblemente bimodal.

- La expresión "multimodal" usada en el presente documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir la forma de su curva de distribución de peso molecular, que es el gráfico de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular. Tal como se explicará a continuación, los componentes de polímero de la presente invención pueden producirse en un procedimiento de etapas secuenciales, usando reactores de configuración en serie y que funcionan en diferentes condiciones de reacción. 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, esa curva puede mostrar dos o más máximos o al menos ensancharse claramente en comparación con curvas para las fracciones individuales. Tal polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

- Además, también la fase de matriz (A) a base de polipropileno puede comprender componentes poliméricos adicionales, en particular para obtener una matriz multimodal. La fase de matriz (A) de polipropileno puede por tanto ser unimodal o multimodal, preferiblemente bimodal en cuanto a la distribución de peso molecular o la distribución de comonómeros. Con respecto a esto, la fase de matriz de polipropileno es preferiblemente un polímero bimodal, preferiblemente un homo-homo-copolímero o un homo-copolímero al azar.

- Además, preferiblemente la viscosidad intrínseca VI de la fase dispersa (B) del copolímero de propileno heterofásico tal como se mide según la norma ISO 1628, está en el intervalo de desde 1,8 hasta 3,0 dl/g, más preferiblemente desde 1,9 hasta 2,3 dl/g. Se prefiere además que el valor de la viscosidad intrínseca en la fase dispersa VI(B) sea mayor o igual a 1,5 dl/g y más preferiblemente mayor o igual a 1,8 dl/g. Notablemente, viscosidades de caucho demasiado bajas en la fase dispersa pueden reducir la resistencia a la compresión de las composiciones. Por otro lado, las altas diferencias de viscosidad entre el caucho y la fase de matriz pueden provocar problemas al dispersarse.

- La VI(A) puede calcularse como 1,0 dl/g a un valor de MFR₂ de 200 g/10 min. Por tanto, se prefiere que la razón VI(B)/VI(A) sea mayor que 1,2, más preferiblemente mayor que 1,5 y lo más preferiblemente mayor que 1,8. Además, el valor de VI(B)/VI(A) debe ser preferiblemente menor que 4,5, más preferiblemente menor que 3,0 y lo más preferiblemente menor que 2,5.

- Además, preferiblemente la composición de polipropileno se nuclea con un agente de nucleación. Más preferiblemente, el polímero se nuclea con vinilciclohexano polimérico (VCH) o un agente de nucleación similar.

- Para alcanzar la alta velocidad de flujo del fundido final de la composición, la MFR de la fase de matriz debe ser alta, para contrarrestar el efecto de disminución de la MFR de la fase de caucho de baja fluidez. Naturalmente, alcanzar tales valores de alta MFR puede ser difícil. No obstante, se lograron en la presente invención. Por tanto, se prefiere que la MFR₂ de la fase de matriz (A) sea de desde 150 hasta 300 g/10 min, más preferiblemente desde 200 hasta 240 g/10 min. Preferiblemente, la MFR₂ de la fase de matriz (A) es mayor o igual a 200 g/10 min.
- En una realización preferida, la razón de la MFR₂ de la fase de matriz con respecto a la MFR₂ de la composición de polipropileno es mayor que o igual a 2.
- Según una característica preferida adicional, la cantidad de productos solubles en xileno (XS) del copolímero heterofásico es de desde el 15 hasta el 30% en peso, más preferiblemente desde el 15 hasta el 25% en peso, lo más preferido es del 16 al 22% en peso, incluso más preferiblemente mayor o igual al 15% en peso, lo más preferiblemente superior al 16% en peso.
- También se prefiere que la cantidad de la fase dispersa (B) del copolímero heterofásico sea de desde el 5 hasta el 40% en peso, más preferiblemente es desde el 10 hasta el 30% en peso, y lo más preferiblemente es desde el 12 hasta el 25% en peso.
- La cantidad de la fase dispersa se mide mediante la cantidad de fase amorfa (AM) presente en la composición. Tal como se indicó anteriormente, la presencia de una fase dispersa de copolímero de etileno-propileno elastomérico mejora las propiedades de impacto. Sin embargo, si la cantidad del copolímero elastomérico dentro de la composición de polímero final es demasiado alta, esto puede tener un efecto perjudicial en otras propiedades tales como la rigidez o la procesabilidad.
- También se prefiere que la composición de polipropileno tenga una temperatura de fusión T_f , tal como se mide mediante DSC, de 160 a 167°C, más preferiblemente de 165 a 167°C. Además, preferiblemente la composición de polipropileno tiene una temperatura de cristalización T_c , tal como se mide mediante DSC, de 125 a 134°C, más preferiblemente de 127 a 133°C.
- Tal como se comentó anteriormente, se halló sorprendentemente que puede mejorarse la resistencia a la compresión de artículos producidos a partir de las composiciones inventivas. De hecho, se halló que el tamaño de las partículas de caucho de copolímero dispersadas en la fase de matriz de las composiciones inventivas es más grande que en los ejemplos comparativos. Esto puede observarse en la figura 1, que muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de muestras laterales de un vaso de pared delgada producidas a partir una composición de polímero del estado de la técnica a la izquierda y la composición de polímero inventiva a la derecha. Por consiguiente, las composiciones inventivas tienen tamaños de partícula promedio de aproximadamente 2,0 μm , mientras que los tamaños de partícula de caucho promedio en los ejemplos comparativos son de aproximadamente 1 μm . Estas partículas de caucho más grandes parecen mejorar la adsorción de energía de compresión de los vasos.
- Por tanto, preferiblemente las partículas del caucho de copolímero de propileno (B), que se dispersan en la fase de matriz (A) de la composición de polipropileno, tienen al menos el 50%, más preferiblemente al menos el 75%, de partículas con tamaños de partícula promedio de desde 1,5 hasta 2,5 μm , tal como se determina a partir de imágenes de TEM de los laterales de pared de vaso producidos mediante moldeado por inyección de la composición de polipropileno inventiva.
- La presente invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de polipropileno heterofásico.
- Este procedimiento comprende las siguientes fases (i) y (ii) en cualquier secuencia:
- (i) preparar la fase de matriz del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (i) comprende las siguientes etapas:
- B2) polimerizar propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, llevándose a cabo la etapa B2 en al menos un reactor de fase de suspensión, y
- B3) polimerizar propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, llevándose a cabo la etapa B3 en al menos un reactor de fase gaseosa.
- (ii) preparar la fase dispersa del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (ii) comprende la siguiente etapa:
- B4) copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno, llevándose a cabo la etapa B4 en al menos un reactor de fase gaseosa, y en el que:

- a) la etapa de procedimiento B2 se realiza a una temperatura de reactor de entre 70 y 110°C y
- b) la etapa de procedimiento B3 se realiza a una temperatura de reactor mayor o igual a 90°C, y
- c) la etapa de procedimiento B4 se realiza a una temperatura de reactor mayor que 75°C.

5 En una realización preferida del procedimiento, se produce un polipropileno heterofásico contenido en la composición de polipropileno de la invención en cualquiera de las realizaciones tal como se describió previamente.

Preferiblemente, las etapas de reacción se realizan en una cascada de reactores conectados en serie entre sí. Opcionalmente, la cascada puede comprender recipientes intermedios, tales como tanques cilíndricos, recipientes de agitación o ciclones entre la descarga y transferencia de los materiales de polimerización desde cualquiera de los reactores.

10 Según una realización preferida, la fase de reacción (i) se lleva a cabo en al menos un reactor de fase de suspensión. Preferiblemente, la fase (i) también comprende al menos un reactor de fase gaseosa al que puede transferirse el producto de un primer reactor para continuar la polimerización. La suspensión de la etapa de reacción B2 puede retirarse del reactor mediante cualquier medio conocido. Además, cuando la suspensión de la etapa de reacción B2 se transfiere a la próxima etapa de reacción B3, puede someterse a cualquier tratamiento conocido en

15 la técnica para eliminar una parte o la totalidad de los componentes volátiles de la mezcla de reacción. Preferiblemente, la suspensión de la etapa de reacción B2 se retira de manera continua del reactor y se transfiere directamente al interior del reactor de fase gaseosa de la etapa de reacción B3 sin eliminar componentes volátiles de la mezcla de reacción. Además, preferiblemente la fase de reacción (ii) se lleva a cabo en al menos un reactor de fase gaseosa.

20 Para la presente invención, pueden usarse reactores de fase de suspensión y de fase gaseosa convencionales, que se conocen comúnmente en el campo técnico pertinente. Preferiblemente, los reactores de fase de suspensión se realizan en una disposición de bucle continuo, es decir los denominados reactores de bucle.

El reactor de polimerización en fase gaseosa comprende preferiblemente uno o más lechos fluidizados verticales. El nitrógeno y los monómeros en el estado gaseoso, así como el catalizador, se alimentan preferiblemente al reactor y

25 el producto sólido se retira de manera continua o periódica, preferiblemente de manera continua. El calor de reacción se disipa mediante el uso del gas circulante que también sirve para fluidizar el lecho de polímero. No se usan disolventes, eliminando de este modo la necesidad de separar el disolvente, lavar y secar.

Se prefiere adicionalmente que se haga funcionar un reactor de fase de suspensión en la etapa de procedimiento B2 a una temperatura de 75°C a 110°C, preferiblemente de 80 a 95°C, lo más preferiblemente de 80 a 90°C.

30 Preferiblemente, se hace funcionar un reactor de fase de suspensión en la etapa de procedimiento B2 para preparar un homopolímero o copolímero de polipropileno a una presión de 3000 kPa a 8500 kPa, preferiblemente de 5000 kPa a 6000 kPa, más preferiblemente de 5400 kPa a 5500 kPa. En una realización preferida, se hace funcionar al menos un reactor de fase de suspensión en condiciones supercríticas. Por ejemplo, las condiciones supercríticas pueden incluir una temperatura de al menos 92°C y una presión de al menos 4600 kPa.

35 Además, se hace funcionar preferiblemente el reactor de fase gaseosa en la etapa de procedimiento B3 a una temperatura de desde 90 hasta 110°C, más preferiblemente de desde 90°C hasta 100°C.

En la realización más preferida, la temperatura de reactor de la etapa de procedimiento B3 es mayor o igual a 95°C.

Todavía adicionalmente, se hace funcionar preferiblemente el reactor de fase gaseosa en la etapa B3 a una presión de 1500 kPa a 4000 kPa, más preferiblemente de 3000 a 3500 kPa.

40 Sorprendentemente, tales temperaturas de reactor inusualmente altas son posibles para la producción del presente copolímero de polipropileno heterofásico, aumentando de este modo la producción del reactor y permitiendo la generación de una fase de matriz (A) de alta fluidez del fundido con una MFR₂ mayor que 200 g/10 min, incluso con cantidades altas de donador externo y sin perder la rigidez.

45 Además, es posible reducir la razón del alquilo de aluminio/donador en el sistema de catalizador hasta como máximo 50 mol/mol. De esta manera puede lograrse una alta rigidez de la fase de matriz. Preferiblemente, la razón de alquilo de aluminio/donador en el sistema de catalizador es menor que o igual a 20 mol/mol.

Además, se hace funcionar preferiblemente el reactor en la etapa de procedimiento B4 a preferiblemente de 80 a 95°C, más preferiblemente desde 85 hasta 92°C, incluso más preferiblemente desde 85 hasta 90°C. En la realización más preferida, la temperatura de reactor en la etapa de procedimiento B4 es mayor o igual a 85°C.

50 Además, se hace funcionar preferiblemente el reactor de fase gaseosa en la etapa B4 a una presión de 1500 kPa a 4000 kPa, más preferiblemente de 2700 kPa a 3300 kPa.

- Estas altas temperaturas de reactor permiten la producción de partículas de caucho de alto peso molecular, que tienen una alta viscosidad intrínseca. Aunque esto conduciría normalmente a una disminución de la MFR de la composición global, en combinación con las altas temperaturas del reactor en la etapa B3 es posible lograr todavía valores altos de MFR mayores o iguales a 70 g/10 min para las composiciones de copolímero de polipropileno finales. Además, hacer funcionar los reactores a las mayores temperaturas de la invención aumenta la tasa de producción del procedimiento.
- Preferiblemente, la razón de comonómeros (CR) entre el etileno y el propileno en el reactor de la etapa de procedimiento B4 es mayor que 500 mol/kmol, más preferiblemente mayor o igual a 600 mol/kmol, incluso más preferiblemente mayor o igual a 750 mol/kmol, lo más preferiblemente mayor o igual a 900 mol/kmol. Estas condiciones de comonómeros generan copolímeros ricos en etileno que producen partículas de caucho estables y grandes en la fase de matriz, tal como se describió anteriormente.
- Se prefiere adicionalmente que la razón de hidrógeno con respecto a comonómero en el reactor de la etapa de procedimiento B4 sea menor que o igual a 300 mol/kmol, más preferiblemente menor que o igual a 180 mol/kmol. Debido a las mayores tasas de producción en el reactor de caucho B4 y la reducción consecuente en la viscosidad del polímero de la fase dispersa, la alimentación de hidrógeno puede reducirse para mantener una viscosidad intrínseca constante del copolímero de caucho producido en este reactor, véanse los ejemplos comparativos.
- Preferiblemente, el comonómero de olefina del copolímero de polipropileno producido en cualquiera de las etapas de procedimiento es etileno o un alfa-olefina C₄ a C₁₀ tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos.
- En una realización, se eligen las condiciones de reacción, que dan como resultado la producción de un copolímero de polipropileno unimodal. Sin embargo, dentro de la presente invención, también es posible efectuar la polimerización del copolímero en condiciones que dan como resultado un polímero multimodal, por ejemplo bimodal. Esto se logra preferiblemente usando una configuración en serie con uno o más reactores de fase de suspensión y/o gaseosa.
- La fase de procedimiento (ii) preferiblemente también comprende, después de la etapa B4, una etapa adicional B5 que comprende copolimerizar propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno. En la configuración en serie con la etapa B4, esta disposición puede proporcionar una composición bimodal tal como se describió anteriormente. Por tanto, el caucho de la fase dispersa producido en la fase (ii) puede ser preferiblemente de naturaleza multimodal, preferiblemente bimodal.
- Preferiblemente, el procedimiento para la preparación del copolímero de polipropileno heterofásico comprende adicionalmente, antes que las otras etapas, una etapa de prepolymerización B1) que comprende polimerizar propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno o copolimerizar propileno con un comonómero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno.
- Preferiblemente, la temperatura en la etapa de procedimiento B1 es de entre 10°C y 50°C. Más preferiblemente, la temperatura de reactor en la etapa de procedimiento B1 es de entre 28°C y 40°C.
- Además, preferiblemente las etapas de procedimiento B1 y/o B5 se llevan a cabo en al menos un reactor de fase de suspensión y/o al menos un reactor de fase gaseosa.
- Se prefiere que las etapas de procedimiento se lleven a cabo en el siguiente orden: opcionalmente B1, B2, B3 y B4.
- Para mejorar adicionalmente el equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la composición de polímero, puede elegirse una división específica entre la etapa de procedimiento B2 y la etapa de procedimiento B3. La división indica la razón en peso de los diferentes componentes poliméricos preparados en las etapas de reacción. Preferiblemente, la división entre la etapa de procedimiento B2 y la etapa de procedimiento B3, independientemente de su secuencia, es de desde 95:5 hasta 30:70, más preferiblemente desde 80:20 hasta 40:60 e incluso más preferiblemente desde 70:30 hasta 50:50.
- El procedimiento comprende preferiblemente un catalizador para la preparación del copolímero de polipropileno. Este catalizador puede ser cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que preferiblemente puede catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110°C, en particular de 60 a 110°C. Preferiblemente, el catalizador comprende a un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento, que puede usarse a las altas temperaturas de polimerización de 80°C o más. Catalizadores preferidos adicionales son catalizadores de metalloceno.
- Además, se prefiere usar catalizadores que pueden soportar las altas temperaturas que prevalecen en el reactor de fase de suspensión. Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales para la polimerización isotáctica de propileno tienen generalmente un límite de temperatura de funcionamiento de aproximadamente 80°C, por encima de la cual o bien se desactivan o bien pierden su estereoselectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede limitar la

eficacia de eliminación de calor del reactor (de bucle) de fase de suspensión.

Preferiblemente, el catalizador de Ziegler-Natta usado en la presente invención comprende un componente de procatalizador (a), un componente de cocatalizador (b) y un donador de electrones externo (c).

5 En una realización preferida, el componente de procatalizador (a) del sistema de catalizador comprende principalmente magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones interno. Los donadores de electrones internos controlan las propiedades estereoespecíficas y/o mejoran la actividad del sistema de catalizador. Se conocen en la técnica varios donadores de electrones incluyendo éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos y alcoxisilanos.

10 El componente de procatalizador (a) comprende preferiblemente un compuesto de metal de transición. El compuesto de metal de transición se selecciona más preferiblemente del grupo que consiste en compuestos de titanio que tienen un estado 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, de los cuales se prefieren particularmente tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio.

15 Un catalizador preferido para usarse según la invención se da a conocer en el documento EP 591 224, que presenta un método para preparar una composición de procatalizador a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico que contiene al menos cinco átomos de carbono.

Según 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, mediante la cual los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico cambian de lugar.

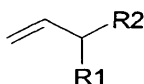
20 Preferiblemente, puede usarse dicloruro de magnesio como tal o puede combinarse con sílice, por ejemplo absorbiendo la sílice con una disolución o suspensión que contiene dicloruro de magnesio. El alcohol inferior usado puede ser preferiblemente metanol o etanol, particularmente etanol.

25 El compuesto de titanio usado en la preparación del procatalizador es preferiblemente un compuesto de titanio orgánico o inorgánico en el estado de oxidación de 3 ó 4. También pueden mezclarse otros compuestos de metal de transición, tales como compuestos de vanadio, de zirconio, de cromo, de molibdeno y de tungsteno con el compuesto de titanio. El compuesto de titanio es habitualmente un haluro o un oxihaluro, un haluro organometálico, o un compuesto puramente organometálico en el que solamente los ligandos orgánicos se han unido al metal de transición. Se prefieren particularmente los haluros de titanio, especialmente tetracloruro de titanio.

30 El grupo alcoxilo del éster de ácido ftálico empleado comprende al menos cinco átomos de carbono, preferiblemente al menos ocho átomos de carbono. Por tanto, el éster puede ser, por ejemplo, ftalato de propilhexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de di-isodecilo y ftalato de ditridecilo. La razón molar de éster de ácido ftálico y haluro de magnesio es preferiblemente de aproximadamente 0,2:1.

35 La transesterificación puede llevarse a cabo, por ejemplo seleccionando un par de éster de ácido ftálico - alcohol inferior, que de manera espontánea o mediante la ayuda de un catalizador, que no daña la composición de procatalizador, transesterifica el catalizador a una temperatura elevada. Se prefiere llevar a cabo la transesterificación a una temperatura de 110°C a 115°C, preferiblemente de 120°C a 140°C.

En una realización preferida, el sistema de catalizador de Ziegler-Natta puede modificarse polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del catalizador, compuesto de vinilo que tiene la fórmula:

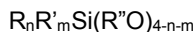


40 en la que R₁ y R₂ forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se usa para la preparación de la composición de polímero. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como agente de nucleación. Se proporcionan detalles adicionales con respecto a esta modificación en el documento EP 1 028 985.

45 Además, el catalizador preparado mediante el método anterior se emplea preferiblemente junto con un cocatalizador organometálico (b). El compuesto de organoaluminio se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en triálquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio, sesquicloruro de alquilaluminio y trietilaluminio (TEAL). El más preferido es trietilaluminio (TEAL).

50 Preferiblemente la razón de alquilo de aluminio/titanio en el catalizador es de entre 150 y 250 mol/mol. Se prefiere adicionalmente que la razón de cocatalizador con respecto a donador de electrones externo (b)/(c) sea menor que o igual a 50 mol/mol, más preferiblemente menor que o igual a 20 mol/mol.

Además, el catalizador preparado mediante el método anterior se emplea preferiblemente junto con un donador externo (c). Generalmente, el donador externo tiene la fórmula



5 en la que R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo lineal, ramificado o cíclico, alifático o aromático, R'' es metilo o etilo, n es un número entero de 0 a 3, m es un número entero de 0 a 3 y n+m es de 1 a 3.

En particular, el donador externo se selecciona del grupo que consiste en ciclohexilmetilmetoxisilano (CHMMS), diisopropildimetoxisilano, di-isobutildimetoxisilano, y di-t-butildimetoxisilano, y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). El más preferido es dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS).

10 Según la invención, tales catalizadores se introducen preferiblemente dentro del primer reactor solamente. Los componentes del catalizador pueden alimentarse al interior del reactor de manera separada o simultánea. Alternativamente, los componentes del sistema de catalizador pueden ponerse en contacto previo antes del reactor. Tal contacto previo también puede incluir una fase de prepolimerización de catalizador antes de alimentarse al interior del reactor de polimerización apropiado. En la fase de prepolimerización, los componentes de catalizador entran en contacto preferiblemente durante un periodo corto con un monómero antes de alimentarse al reactor.

15 Particularmente se prefiere que el catalizador sea un catalizador nucleado. Preferiblemente, el catalizador se nuclea con vinilciclohexano polimérico (VCH).

El sistema catalítico descrito anteriormente se usa preferiblemente para la preparación del homopolímero y/o copolímero de polipropileno en la fase (i). Preferiblemente, el sistema catalítico descrito anteriormente también se usa para la preparación del copolímero elastomérico en la fase (ii).

20 En una realización preferida, se prepara en primer lugar el homopolímero o copolímero al azar de polipropileno de la fase (i), y el copolímero elastomérico se prepara en una fase final (ii). Preferiblemente, el copolímero de caucho elastomérico se prepara en un reactor de fase gaseosa. Opcionalmente, pueden usarse dos o más reactores de fase gaseosa. El uno o más reactores de fase gaseosa para la preparación del elastómero pueden tener una configuración en serie con los reactores usados para la preparación del homopolímero y/o copolímero al azar de la fase (i). Cuando se usa tal configuración de reactores, se produce el copolímero elastomérico en presencia de la matriz de homopolímero/copolímero al azar y se dispersa en la misma. Como alternativa, el copolímero elastomérico puede prepararse por separado y mezclarse con la matriz a base de polipropileno en una fase posterior.

25 En general, las condiciones para la preparación del copolímero elastomérico están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de caucho de etileno-propileno (EPM). Se dan a conocer condiciones típicas, por ejemplo, en Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, vol. 6, págs. 545-558.

Además de los componentes anteriormente comentados, la composición de polímero puede comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos, cargas y agentes de refuerzo o modificadores de impacto adicionales.

35 Los siguientes son aditivos opcionales: agentes de nucleación, estabilizadores de procesamiento y frente al calor, pigmentos y otros agentes colorantes incluyendo negro de carbón. Dependiendo del tipo de aditivo, éstos pueden añadirse en una cantidad del 0,001 al 10% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

40 En una realización preferida, la composición de polímero incluye del 0,05 al 3% en peso basado en el peso de la composición de polímero, de uno o más agentes de nucleación alfa tales como talco, compuestos de vinilo polimerizados tales como polivinilciclohexano, dibencilidensorbitol, benzoato de sodio y di(alquilbenciliden)sorbitol o mezclas de los mismos. El agente de nucleación alfa se añade habitualmente en cantidades pequeñas del 0,0001 al 1% en peso, más preferiblemente del 0,001 al 0,7% en peso. Puesto que el talco puede actuar tanto como un agente de nucleación como como una carga, puede añadirse en mayores cantidades. Cuando se añade como agente de nucleación, el talco se añade preferiblemente en una cantidad del 0,05 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,1 al 2% en peso, lo más preferiblemente menor que el 1% en peso, basado en el peso de la composición de polímero.

45 Detalles adicionales con respecto a estos agentes de nucleación pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento WO 99/24479 y el documento WO 99/24501.

50 Aditivos adicionalmente preferidos que pueden añadirse a las composiciones inventivas incluyen: antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos. También pueden añadirse cargas a las composiciones. Puede usarse cualquier carga conocida en la técnica, dependiendo de las propiedades deseadas. La mica y el talco son ejemplos de cargas convencionalmente usadas.

55 En las realizaciones preferidas, los aditivos se añaden al copolímero de propileno heterofásico, que se recoge del reactor final de la serie de reactores, para generar la composición de polipropileno de la invención. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el interior de la composición antes de, o durante, el procedimiento de extrusión en un procedimiento de combinación de una etapa. Alternativamente, puede formularse una mezcla madre, en la que el copolímero de propileno heterofásico se mezcla en primer lugar únicamente con algunos de los aditivos.

- Para mezclar, puede usarse un aparato de combinación o mezclado convencional, por ejemplo una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una co-amasadora del diseño de Buss o una extrusora de doble husillo. La extrusora de doble husillo puede ser co-giratoria o contra-giratoria, preferiblemente co-giratoria. Preferiblemente, la composición se preparará combinando los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura que es lo suficientemente alta como para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en el funcionamiento de la extrusora se conocen en la técnica. Normalmente la temperatura puede seleccionarse del intervalo de 150 a 350°C. La presión usada para la extrusión es preferiblemente de 50 a 500 bares. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora tienen habitualmente forma de gránulos. Entonces preferiblemente se procesan adicionalmente estos gránulos, por ejemplo mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones inventivas.
- Las composiciones de la presente invención se usan preferiblemente para la producción de artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección. Incluso se prefiere más el uso para la producción de artículos de envasado y recipientes de pared delgada, preferiblemente vasos de plástico u otros artículos domésticos.
- La invención actual también proporciona artículos que comprenden la composición de polipropileno inventiva. Preferiblemente, estos artículos se producen mediante moldeo por inyección.
- Sorprendentemente, se halló que las composiciones de polipropileno inventivas presentan estabilidad a la compresión mejorada. Estos efectos se manifiestan en una resistencia mejorada de los artículos producidos a partir de estos polímeros frente a efectos de compresión del ensayo de caída y carga superior, en comparación con productos del estado de la técnica. Las mediciones del ensayo de caída y carga superior se realizan usando vasos de pared delgada de las composiciones inventivas.
- Por tanto, en una realización preferida, la fuerza de carga superior en el valor de colapso, según la norma ASTM 2659-95, de un vaso de pared delgada de la composición de polipropileno es de al menos 235 N, preferiblemente al menos 265 N.
- Además, preferiblemente el valor del ensayo de altura de caída F50 a TA de un vaso de pared delgada lleno con agua de 850 ml de la composición de polipropileno, según la norma ASTM-D 2463-95, es de al menos 4,0 m, preferiblemente al menos 4,5 m, incluso más preferiblemente de al menos 5 m.
- Además, preferiblemente el valor del ensayo de altura de caída F50 a 0°C de un vaso de pared delgada lleno con agua de 850 ml de la composición de polipropileno, según la norma ASTM-D 2463-95, es de al menos 1,3 m, más preferiblemente de al menos 2,9 m.
- Se prefiere adicionalmente que el valor del ensayo de altura de caída F50 a 0°C de un vaso de pared delgada de 850 ml lleno con 200 ml de agua, según la norma ASTM-D 2463-95, sea de al menos 4,0 m, más preferiblemente de al menos 4,5 m, incluso más preferiblemente de al menos 5 m.
- Aunque los ensayos de compresión muestran una mejora con respecto a las composiciones del estado de la técnica, la rigidez de las composiciones de copolímero de polipropileno inventivas también debe mantenerse a un nivel alto. Para tener un material de alta rigidez, la composición de polímero tiene preferiblemente un módulo de tracción, tal como se mide mediante la norma ISO 572-2, de al menos 1300 MPa. En realizaciones preferidas adicionales, la composición de polímero de la presente invención tiene un módulo de tracción de al menos 1350 MPa, incluso más preferiblemente de 1500 MPa.
- Además, la resistencia al impacto de la composición de polímero de la presente invención a TA está preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 6,0 kJ/m², tal como se mide según el ensayo de impacto de Charpy con entalla según la norma ISO 179/1eA.
- Además, el impacto por caída de peso a 0°C, según la norma ASTM 6603 de la composición de polipropileno es de 4 a 20 J.
- La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente a modo de ejemplos y mediante referencia a las siguientes figuras:
- Figura 1a y 1b: Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM de los laterales de un vaso de pared delgada para un copolímero de caucho de bajo contenido en etileno (ejemplo comparativo C1) a la izquierda y para el copolímero de caucho de alto contenido en etileno (ejemplo 2) a la derecha. La barra de escala es de 10 µm de longitud. Las partículas de caucho dispersadas en la fase de matriz, indicadas como puntos negros, son más grandes en el ejemplo inventivo a la derecha.
- Figuras 1c y 1d: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión TEM de los laterales de un vaso de pared delgada para un copolímero de caucho de bajo contenido en etileno (ejemplo comparativo C1) a la izquierda y para el copolímero de caucho de alto contenido en etileno (ejemplo 2) a la derecha; barra de escala = 5 µm. Las zonas más oscuras indicaron las partículas de caucho dispersadas.

De nuevo estas partículas son más grandes en el ejemplo inventivo.

Métodos de medición

Velocidad de flujo del fundido

- 5 A menos que se especifique lo contrario, la velocidad de flujo del fundido se mide como la MFR₂ según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg) para polipropileno y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuando mayor sea la velocidad de flujo del fundido, menor será la viscosidad del polímero.

Carga superior

- 10 El ensayo de compresión usado para medir la rigidez de vasos de 850 ml moldeados por inyección se lleva a cabo según el ensayo de la norma ASTM 2659-95 en una máquina de tracción Zwick que funciona a una velocidad de 10 mm/min.

Dimensiones del vaso: altura 100 mm, diámetro superior 115 mm, diámetro inferior 95 mm, espesor de la pared inferior 0,44 mm, espesor de la pared lateral 0,38 mm.

Ensayo de altura de caída

- 15 Se realizó el ensayo de altura de caída en vasos llenos con agua de 850 ml a 23°C según la norma ASTM-D 2463-95. Se registró la altura a la que el 50% de los vasos se rompen de una manera frágil, proporcionando así el valor de F50. También se llevó a cabo este ensayo a 0°C. Finalmente, también se repitió el ensayo a 0°C para vasos llenos con 200 ml de agua.

Productos solubles en xileno y fase amorfa

- 20 La fracción soluble en xileno (XS) tal como se define y se describe en la presente invención se determina de la siguiente manera: se disuelven 2,0 g del polímero en 250 mm de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos, se dejó enfriar la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó reposar durante 30 minutos a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Se filtró la disolución con papel filtro en dos matraces de 100 mm. Se evaporó la disolución del primer recipiente de 100 mm en flujo de nitrógeno y se secó el residuo a vacío a 90°C hasta que se alcanzó un peso constante. Entonces puede determinarse la fracción soluble en xileno (porcentaje) de la siguiente manera:

$$\%XS = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

- 30 Se trató la disolución del segundo matraz de 100 ml con 200 ml de acetona con agitación vigorosa. Se filtró el precipitado y se secó en un horno a vacío a 90°C. Puede emplearse esta disolución para determinar la parte amorfa del polímero (AM) usando la siguiente ecuación:

$$\%AM = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

- 35 en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros). La fase dispersa del caucho corresponde a la cantidad de fase amorfa en el polímero heterofásico.

Viscosidad intrínseca (VI)

El valor de la viscosidad intrínseca (VI) aumenta con el peso molecular de un polímero. Se midieron los valores de VI, por ejemplo, de la fase amorfa según la norma ISO 1628.

Contenido en comonomero

- 40 Se determina el contenido en comonomero (porcentaje en peso) de una manera conocida basándose en mediciones de FTIR, calibradas con ^{13}C -RMN.

Temperatura de fusión, temperatura de cristalización

- 45 Se miden la temperatura de fusión T_f , la temperatura de cristalización T_{cr} y el grado de cristalinidad con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA820 de Mettler en muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Se obtienen las temperaturas de cristalización y de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 30°C y 225°C . Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de las endotermas y exotermas. Se calcula el grado de cristalinidad mediante comparación con el calor o fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir 209 J/g .

Impacto con entalla de Charpy

Se mide el impacto con entalla de Charpy según la norma ISO 179/1eA (temperatura ambiente, si no se menciona lo contrario) y a -20°C usando una muestra de ensayo moldeada por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

5 Ensayo de impacto por caída de peso

Se midió el ensayo de impacto por caída de peso según la norma ISO6603-2 a 0°C en muestras moldeadas por inyección de 2 mm de espesor.

Resistencia a la tracción

- 10 La resistencia a la tracción, incluyendo esfuerzo a la tracción en el límite de elasticidad y deformación en el límite de elasticidad, se mide según la norma ISO 572-2 (velocidad de travesaño de 50 mm/min). El módulo de tracción se mide según la norma ISO 572-2 (velocidad de travesaño de 1 mm/min).

Tamaños de partícula

Se determinaron los tamaños de partícula de las partículas de caucho de la fase dispersada en la fase de matriz de la composición heterofásica según el siguiente procedimiento:

- 15 - se tiñeron especímenes de muestra con RuO_4 gaseoso según un procedimiento descrito en: Montezinos, D.; Wells, B.G.; Burns, J.L.: Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1985, 23, 421-452.
- se registraron micrografías electrónicas de transmisión con un instrumento Philips 300
- se realizó una evaluación del tamaño de partícula usando el software PC_image 2.2.05 de Foster Findlay Associates (Newcastle upon Tyne, R.U.). En primer lugar se produjo una imagen binaria estableciendo un valor umbral. El valor umbral depende de la imagen real, pero fue de aproximadamente 150 para cada una de las imágenes. Luego se usaron las operaciones de filtro Houghfill y Open. El número de pases para la función Open también depende de la imagen y fue de 1-3 para cada una de las imágenes.
- 20

Puede encontrarse una descripción exacta de cada función en la bibliografía: Russ JC: The Image Processing Handbook. CRC Press London Tokyo, 1995, 2ª ed.

25 Ejemplos**Catalizador**

- 30 Se preparó un catalizador de TiCl_4 de Ziegler Natta soportado sobre MgCl_2 de alto rendimiento según el ejemplo 1 del documento EP 1 028 985 B1 y se usó en la polimerización. El cocatalizador fue trietilaluminio (TEAL) y el donador externo fue dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). La razón de Al/Ti fue de 200 mol/mol y la razón de Al/donador fue de 20 mol/mol. Se alimentó el catalizador al reactor de prepolimerización, con una alimentación de catalizador de 1,5 a 1,9 g/h. La temperatura de reactor de prepolimerización fue de 30°C. Se modificó el catalizador mediante la adición de vinilciclohexano polimérico (VCH).

Polimerización

- 35 Se prepararon los ejemplos inventivos y comparativos en una serie conectada de reactores según las condiciones resumidas en la tabla 1. Después de una primera etapa de prepolimerización B1, se alimentó el catalizador al reactor de suspensión, en el que se inició la polimerización de la fase de matriz del homopolímero de polipropileno. El reactor de bucle de fase de suspensión B2 estuvo seguido a continuación por un reactor de fase gaseosa B3 en serie, en el que se completó la fase de matriz del homopolímero de polipropileno. La temperatura de polimerización en el reactor de bucle de fase de suspensión fue de 80°C, mientras que la temperatura en el reactor de fase gaseosa fue de 95°C. La división entre el reactor de fase de suspensión y gaseosa fue del 60% al 40%, respectivamente. Pudo lograrse una alta MFR_2 de la fase de matriz de entre 200 y 220 g/10 min.
- 40

- Después de la transferencia a un segundo reactor de fase gaseosa, se produjo la fase dispersa de caucho elastomérico mediante copolimerización de propileno con comonomero de etileno. La temperatura de funcionamiento en el segundo reactor de fase gaseosa varió entre 70°C y 90°C, véase la tabla 1 de datos. Estas altas temperaturas condujeron a una disminución de la viscosidad intrínseca de la fase de caucho producida. Por tanto, pudo reducirse la alimentación de hidrógeno para proporcionar una viscosidad intrínseca constante de la fase de caucho de aproximadamente 2,0 dl/g. Los ejemplos inventivos se realizaron a 80°C y 90°C.
- 45

- En los ejemplos comparativos, se estableció la alimentación de etileno en el reactor B4 a una razón de etileno/propileno de 480 mol/kmol. Los ejemplos inventivos tuvieron razones de etileno/propileno superiores y un contenido en etileno medido superior en la fase dispersa tal como se muestra en la tabla 1.
- 50

La tabla 1 también proporciona las propiedades del polímero de la fase dispersa y la fase de matriz producido, así como las propiedades significativas de la composición de copolímero de polipropileno heterofásico producida antes de la combinación.

Entonces se estabilizaron los copolímeros de polipropileno heterofásicos y se formularon con los aditivos: 1500 ppm de Irganox B215 (de Ciba), 400 ppm de estearato de Ca, 4000 ppm de GMS90, así como 8000 ppm de talco (véase la tabla 2). Se combinaron las mezclas formuladas y se granularon con una extrusora ZSK 70 de W&P a una temperatura de fusión de desde 190 hasta 200°C.

La tabla 2 resume las propiedades pertinentes de los materiales de referencia comparativos y las composiciones inventivas finales y las muestras de vasos extruidas a partir de estas composiciones. Todos los ejemplos presentaron altos valores de MFR₂ superiores a 65 g/10 min, así como un alto módulo de tracción de 1300 MPa o más. Los valores de Charpy también demuestran que la resistencia al impacto de las composiciones generadas fue buena.

Finalmente, se halló un aumento significativo de la estabilidad a la compresión en los ejemplos inventivos con respecto a los ejemplos comparativos. Esto se manifiesta en buenos valores de carga superior y una altura de caída aumentada, especialmente a bajas temperaturas, de muestras de vasos de pared delgada producidas a partir de las composiciones inventivas (véanse en particular, los ejemplos 1 y 2 frente a los ejemplos comparativos C2 y C3).

Se generó el ejemplo comparativo C4 a partir de un material precursor con una MFR₂ de 45 g/min mediante reducción de la viscosidad, y que tenía un XS del 17% en peso. Este ejemplo muestra que una composición con reducción de la viscosidad de MFR₂ inferior tampoco logrará la alta estabilidad a la compresión de la presente invención.

Tabla 1	Ejemplos comparativos			Ejemplos inventivos		
	C1	C2	C3	1	2	3
B1 Prepolimerización						
Razón Al/Ti (mol/mol)	200	200	200	200	200	200
Razón Al/donador (mol/mol)	20	20	20	20	20	20
Temperatura de prepolim. (°C)	30	30	30	30	30	30
B2 Reactor de fase de suspensión						
Temperatura de reactor de bucle (°C)	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
Presión (kPa)	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa	5500 kPa
Razón H2/C3 (mol/kmol)	30	30	30	30	30	30
División B2/B3 (%)	60	55	60	60	60	50
MFR ₂ (g/10 min)	210	260	250	220	230	270
XS (%)	2,4	1,9	1,5	1,7	1,9	2,0
B3 Reactor de fase gaseosa						
Temperatura de B3 (°C)	95°C	95°C	95°C	95°C	95°C	95°C
Presión (kPa)	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa	3300 kPa
Razón H2/C3 (mol/kmol)	150	150	150	150	150	150
División (%)	40	45	40	40	40	50
MFR ₂ de la fase de matriz (g/10 min)	200	210	220	210	220	220
XS de la fase de matriz (%)	2,0	1,2	1,4	1,4	1,5	1,7
B4 Reactor de fase gaseosa						
Temperatura de GPR2 (°C)	70°C	80°C	90°C	80°C	90°C	90°C
Presión (kPa)	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa	3000 kPa
Razón C2/C3 (mol/kmol)	480	480	480	940	900	780
Razón H2/C2 (mol/kmol)	320	200	150	200	150	160
Etileno de fase dispersa (% en peso)	37	36,1	36,6	52	54,8	52,5
Viscosidad intrínseca de la fase dispersa (dl/g)	2,1	2,1	1,9	2	2,1	2
Propiedades: copolímero heterofásico						
MFR ₂ (g/10 min)	97	100	100	93	91	70
XS (% en peso)	17,5	16,3	17,2	16,6	17,6	22,9
Fase dispersa (% en peso)	15,2	14,7	15,3	15,1	15,7	21,2
Contenido en etileno (% en peso)	5,5	6	5,6	8,4	9,7	11,8

Tabla 2	Ejemplos comparativos				Ejemplos inventivos		
	C1	C2	C3	C4	1	2	3
Composición de polímero final							
MFR ₂ de los gránulos (g/10 min)	110	103	100	90	94	91	75
DSC							
Tf PP (°C)	165,4	165,2	165,2	163	165,2	165,2	165,1
Tcr (°C)	132,3	132,2	132	125	131,9	132	131,8
Ensayos mecánicos							
Esfuerzo en el límite de elasticidad (MPa)	27,7	26	26,7	23	24,8	24,5	21,9
Deformación en el límite de elasticidad (%)	3,8	3,6	3,7		3,2	3,2	3,1
Módulo de tracción (MPa)	1620	1550	1570	1300	1540	1530	1360
Charpy, con entalla, TA, (kJ/m ²)	3,8	4,2	4	4,5	2,6	2,1	3,3
Charpy, con entalla, -20°C, (kJ/m ²)	2,1	2,7	2,5	2,9	2	2	2,7
Impacto por caída de peso, 0°C							
Energía total (J)	13	13	15	11	7	7,5	4
Tipo de fallo	fr/d-fr	fr/d	fr/d		frágil	frágil	fr
Ensayos de aplicación, vaso de 850 ml							
Carga superior (N)	280	270	270	220	270	270	240
Altura de caída, 850 ml/850 ml, TA (m)	3,2	3,9	2,9	3,5	2,8	>5	>5
Altura de caída, 850 ml/850 ml, 0°C (m)	1,4	<0,8	<0,8	2,8	1,3	3,1	3,3
Altura de caída, 850 ml/200 ml, 0°C (m)	3,3	3,8	2,8		4,5	>5	>5

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende
un copolímero de propileno heterofásico que comprende:
 - a) una fase de matriz (A) que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno, y
 - b) una fase dispersa (B) que comprende un caucho de copolímero de propileno dispersado en la fase de matriz (A),
 en la que
 - (i) la composición de polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ de 50 g/10 min o mayor,
 - (ii) el caucho de copolímero de propileno de la fase dispersa (B) tiene un contenido en comonomero del 40% en peso o mayor,
 - (iii) las viscosidades intrínsecas VI de la fase dispersa (B) y la MFR₂ de la fase de matriz (A) cumplen la siguiente relación:

$$\frac{\log_{10} (MFR_2(A))}{VI(B)} \geq 0,60, \text{ y}$$
 - (iv) el homopolímero y/o copolímero de propileno de la fase de matriz comprende al menos el 75% en moles de unidades de propileno.
2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en la que el comonomero del copolímero de propileno de la fase dispersa (B) es etileno o una alfa-olefina C₄ a C₁₀ o cualquier combinación de éstos.
3. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido total en comonomero del copolímero de propileno heterofásico, tal como se mide mediante FTIR, es de al menos el 6,5% en peso.
4. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la viscosidad intrínseca de la fase dispersa (B) es de desde 1,8 hasta 3 dl/g.
5. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero se nuclea con un agente de nucleación que es vinilciclohexano polimérico (VCH) o un agente de nucleación similar.
6. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fuerza de carga superior en el valor de colapso, según la norma ASTM 2659-95, de un vaso de pared delgada de la composición de polipropileno es de al menos 235 N.
7. Composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el valor del ensayo de altura de caída F50 a 0°C de un vaso de pared delgada de 850 ml lleno con 200 ml de agua, según la norma ASTM-D 2463-95, es de al menos 4,0 m.
8. Procedimiento para preparar el copolímero de polipropileno heterofásico contenido en la composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes fases (i) y (ii) en cualquier secuencia:
 - (i) preparar la fase de matriz del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (i) comprende las siguientes etapas:
 - B2) polimerizar propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, llevándose a cabo la etapa B2 en al menos un reactor de fase de suspensión, y
 - B3) polimerizar propileno para proporcionar un homopolímero de polipropileno, o copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de polipropileno, llevándose a cabo la etapa B3 en al menos un reactor de fase gaseosa.
 - (ii) preparar la fase dispersa del copolímero heterofásico de la composición de polipropileno, en el que la fase (ii) comprende la siguiente etapa:

B4) copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno, llevándose a cabo la etapa B4 en al menos un reactor de fase gaseosa, y en el que:

- 5 a) el procedimiento B2 se realiza a una temperatura de reactor de entre 70 y 110°C y
 - b) el procedimiento B3 se realiza a una temperatura de reactor mayor o igual a 90°C,
 - c) el procedimiento B4 se realiza a una temperatura de reactor mayor que 75°C, y
 - d) la razón de comonomeros CR entre la alimentación de etileno y de propileno en el reactor de la etapa de procedimiento B4 es mayor que 500 mol/kmol.
- 10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en el que después de la etapa B4, la fase (ii) comprende además la etapa:
- B5) copolimerizar propileno con un comonomero de olefina para dar como resultado un copolímero de olefina-propileno.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, usando el procedimiento un catalizador, que se nuclea con vinilciclohexano polimérico (VCH).
- 15 11. Uso de una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de artículos moldeados, preferiblemente artículos moldeados por inyección.
12. Uso de una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de artículos de envasado de pared delgada, preferiblemente vasos de plástico.
- 20 13. Artículo que comprende una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
14. Artículo según la reivindicación 13, habiéndose producido el artículo mediante moldeo por inyección.

Fig. 1:

Fig. 1a



Fig. 1b



Fig. 1c

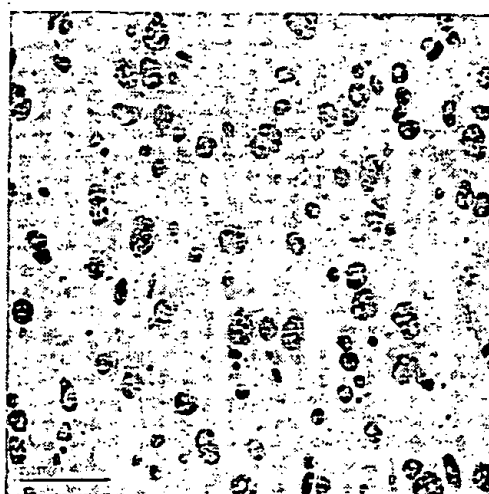


Fig. 1d

