



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 653**

51 Int. Cl.:
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08160542 .0**
96 Fecha de presentación : **16.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2145923**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54 Título: **Composición polimérica heterofásica de alta rigidez.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.08.2011

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

72 Inventor/es: **Malm, Bo;**
Ruemer, Franz;
Wolf, Andreas y
Sundholm, Tua

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 363 653 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

Composición polimérica heterofásica de alta rigidez

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición polimérica heterofásica de rigidez mejorada que es útil para la preparación de tubos, y a un proceso para la preparación de dicha composición polimérica heterofásica.

10 **[0002]** Los tubos realizados con materiales poliméricos se usan frecuentemente con varios fines, tales como el transporte de fluido, es decir, el transporte de gases o líquidos. El fluido puede estar presurizado tal como cuando se transporta gas natural o agua corriente, o no presurizado tal como cuando se transportan aguas cloacales (aguas residuales), aguas de drenaje (drenaje de terrenos y carreteras), para aplicaciones de aguas pluviales o para tierras y residuos en interiores. Por otra parte, el fluido transportado puede tener temperaturas variables, habitualmente dentro del intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 0 °C y aproximadamente 50 °C. Los tubos no sometidos a presión (sin presión) también se pueden usar para la protección de cables y tubos.

15 **[0003]** A dichos tubos sin presión se les hace referencia también en el presente documento como tubos de aguas residuales o tubos sin presión de agua residuales.

20 **[0004]** El término "tubo" tal como se usa en el presente documento está destinado a comprender tubos en un sentido más amplio, así como piezas suplementarias como accesorios de conexión, válvulas, cámaras y todas las piezas que son necesarias comúnmente para, por ejemplo, un sistema de conducción de aguas residuales. Comprende también tubos monocapa o multicapa, en los que, por ejemplo, una o más de las capas es una capa metálica y que puede incluir una capa adhesiva. El término "tubo" abarca también tubos de paredes estructurales, tales como tubos corrugados, tubos de doble pared con o sin secciones huecas.

25 **[0005]** Se imponen diferentes requisitos sobre los tubos para el transporte de fluidos presurizados (los denominados tubos de presión) y los tubos para el transporte de fluidos no presurizados, tal como aguas residuales (los denominados tubos sin presión). Mientras que los tubos de presión deben poder resistir una presión positiva interna, es decir, una presión en el interior del tubo que es mayor que la presión en el exterior del tubo, los tubos sin presión no tienen que resistir ninguna presión positiva interna, pero en cambio se requiere que resistan una presión positiva externa, es decir, la presión en el exterior del tubo es mayor que la presión en el interior del tubo. Esta presión mayor en el exterior puede ser debida a la carga de la tierra sobre el tubo cuando el mismo está enterrado en el suelo, la presión de aguas subterráneas, la carga de tráfico, o fuerzas de sujeción en aplicaciones interiores.

30 **[0006]** Los tubos sin presión, tales como los tubos de aguas residuales, se realizan en una variedad de dimensiones desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 3 m de diámetro y con una variedad de materiales, tales como cerámica (principalmente arcilla vitrificada), hormigón, cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), y polipropileno (PP). Aunque la cerámica y el hormigón son materiales de bajo coste, los mismos desafortunadamente son pesados y frágiles. Por ello, durante los últimos años ha existido una tendencia a sustituir los tubos de cerámica u hormigón para aguas residuales con tubos de materiales poliméricos tales como PVC, PE o PP. Aunque el PVC cuesta menos que el PP por unidad de peso, el PP tiene ventajas con respecto al PVC en otros aspectos al tener una menor densidad y por lo tanto un menor peso por metro de tubo, al presentar propiedades superiores en alta y baja temperatura, y al ser soldable.

45 **[0007]** Los tubos de PP para aguas residuales deben presentar la suficiente rigidez para resistir la carga de tierra sin ninguna ayuda de una presión interna. La rigidez del tubo se deriva principalmente a partir del material del tubo y, como medida de rigidez, se puede tomar el módulo de tracción del material del tubo. Cuanto mayor sea el módulo de tracción del material del tubo, más rígido será este último.

50 **[0008]** Además, los tubos sin presión se ven expuestos frecuentemente a temperaturas altas así como bajas. Por lo tanto, deben ser duraderos dentro de un intervalo amplio de temperaturas, lo cual significa que deberían presentar una alta resistencia a impactos, particularmente a baja temperatura.

55 **[0009]** No obstante, puesto que la rigidez y la resistencia a impactos son propiedades en conflicto, resulta difícil aumentar el módulo de tracción del material de un tubo de PP al mismo tiempo que manteniendo la resistencia a impactos en un nivel aceptable.

60 **[0010]** El documento WO 99/24479 da a conocer una composición de polipropileno nucleado que contiene un compuesto vinílico polimerizado. La composición puede comprender una matriz homopolimérica de propileno y un copolímero de propileno/etileno elastomérico dispersado en la misma. El contenido de etileno de la parte amorfa puede estar en el intervalo de entre el 30 y el 50 % en peso. Además, la cantidad de la fase dispersa de caucho puede variar en un intervalo amplio tal como entre el 5 y el 30 % en peso, o entre el 10 y el 20 % en peso. Según los ejemplos, con composiciones poliméricas heterofásicas no se podría obtener un módulo de tracción de por lo menos 2.000 MPa.

5 [0011] El documento EP 1 026 184 A1 da a conocer una composición polimérica heterofásica que comprende una matriz realizada con un componente de PP de alto peso molecular y de bajo peso molecular, y una fase elastomérica dispersa realizada con un copolímero de etileno/alfaolefina. La composición polimérica heterofásica puede tener una fracción soluble en xileno en frío en una cantidad de entre el 4 y el 30 % en peso. La cantidad de unidades monoméricas derivadas de etileno en el copolímero elastomérico de etileno/alfaolefina puede estar en el intervalo de entre el 22 y el 38 % en peso. Según los ejemplos, todas las composiciones poliméricas heterofásicas tienen un módulo de flexión por debajo de 2.000 MPa.

10 [0012] El documento EP 1 632 529 A1 da a conocer una composición polimérica heterofásica que comprende un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno elastomérico dispersado en el primero. La composición polimérica heterofásica tiene una cantidad total de unidades comonoméricas, por ejemplo, unidades comonoméricas derivadas de etileno, de por lo menos el 2 % en peso.

15 [0013] Considerando las afirmaciones ofrecidas anteriormente, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición polimérica que resulte útil para la preparación de un tubo de alta rigidez al mismo tiempo que manteniendo simultáneamente en un nivel aceptable la resistencia a impactos a baja temperatura.

20 [0014] Según un primer aspecto de la presente invención, el objetivo expuesto anterior en líneas generales se logra proporcionando una composición polimérica heterofásica, que comprende

- una matriz que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno que tiene una cantidad de unidades comonoméricas menor que el 1,0 % en peso,
- un polipropileno elastomérico que está dispersado dentro de la matriz y comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o una alfaolefina C4 a C12,

25 presentando la composición polimérica heterofásica una fracción amorfa AM en una cantidad de entre el 2,0 y el 7,5 % en peso, y presentando la fracción amorfa AM una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o de alfaolefina C4 a C 12 de entre el 20 y el 45 % en peso.

30 [0015] Como primera aproximación, se puede decir que la cantidad de la fracción amorfa AM se corresponde con la cantidad de polímero(s) elastomérico(s) (es decir, caucho) que está presente en la composición polimérica heterofásica. La cantidad de la fracción amorfa resulta sencilla de medir tal como se describe de forma adicional posteriormente en los Ejemplos bajo el encabezamiento "Métodos de Medición" y la misma se usa frecuentemente como parámetro que indica la cantidad de componentes elastoméricos dentro de composiciones modificadas para impacto, heterofásicas. Otro parámetro usado frecuentemente para determinar la cantidad de componentes elastoméricos y/o amorfos dentro de una composición polimérica es la fracción soluble en xileno en frío XCS (a la que se hace referencia también en ocasiones como solubles en xileno XS). El método de medición se describe de forma más detallada posteriormente bajo el encabezamiento "Métodos de Medición". Como primera aproximación, la cantidad de la fracción soluble en xileno en frío XCS se corresponde con la cantidad de caucho y la cantidad de aquellas cadenas poliméricas de la matriz con bajo peso molecular y baja estereoregularidad. De este modo, normalmente el valor de XCS es ligeramente mayor que el valor de AM.

45 [0016] Preferentemente, según el primer aspecto de la presente invención, la composición polimérica heterofásica tiene una fracción soluble en xileno en frío XCS_{total} en una cantidad de entre el 3,0 y el 8,5 % en peso, y/o una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o alfaolefina C4 a C 12 menor que el 2,0 % en peso.

50 [0017] En la presente invención, el término "matriz" debe interpretarse en su significado comúnmente aceptado, 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.

55 [0018] La fase matriz se puede realizar con el homo- y/o copolímero de propileno solamente aunque también puede comprender polímeros adicionales, en particular polímeros que se pueden mezclar homogéneamente con el homo- o copolímero de propileno y formar conjuntamente 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, aún más preferentemente por lo menos el 95 % en peso de la matriz está realizado con el homo- y/o copolímero de propileno. Todavía de forma más preferente, la matriz consiste en el homo- y/o copolímero de propileno.

60 [0019] En una realización preferida, la matriz únicamente comprende el homopolímero de propileno aunque no comprende el copolímero de propileno.

[0020] Si está presente en la matriz, el copolímero de propileno incluye unidades comonoméricas derivadas de etileno, alfaolefinas C4 a C12, o cualquier mezcla de los mismos. Tal como se ha indicado anteriormente, el copolímero de propileno tiene una cantidad de unidades comonoméricas menor que el 1,0 % en peso, preferentemente menor que el 0,75 % en peso, más preferentemente menor que el 0,5 % en peso.

5 [0021] Preferentemente, el homopolímero de propileno y/o el copolímero de propileno de la matriz tiene/tienen un MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 0,1 g/10 minutos y 1,5 g/10 minutos, más preferentemente entre 0,2 g/10 minutos y 1,0 g/10 minutos, aún más preferentemente entre 0,2 g/10 minutos y 0,5 g/10 minutos.

10 [0022] Tal como se ha indicado anteriormente, además del homo- y/o copolímero de propileno, la matriz puede comprender opcionalmente polímero(s) adicional(es) 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 comprende opcionalmente uno o más polímeros adicionales, tiene un MFR (2,16 kg, 230 °C) dentro del intervalo de entre 0,1 g/10 minutos y 1,5 g/10 minutos, más preferentemente entre 0,2 g/10 minutos y 1,0 g/10 minutos, aún más preferentemente entre 0,2 g/10 minutos y 0,5 g/10 minutos.

15 [0023] Evidentemente, si la matriz consiste en el homo- o copolímero de propileno, preferentemente en el homopolímero de propileno, el valor de MFR de la matriz se corresponde con el valor de MFR del polímero.

20 [0024] El homo- o copolímero de propileno que constituye la matriz puede ser o bien unimodal o bien multimodal, tal como bimodal. Tal como se usa en el presente documento, el término "multimodal" está destinado a abarcar polímeros que tienen por lo menos dos máximos centrados de manera diferente a lo largo del eje x de su curva de distribución de pesos moleculares según se determina mediante cromatografía de permeación en gel. En una curva de este tipo, $d(\log(MW))$ se representa como ordenada con respecto a $\log(MW)$, donde MW es el peso molecular.

25 [0025] Preferentemente, la fracción de alto peso molecular del homo- o copolímero de propileno multimodal, preferentemente bimodal, de la matriz tiene un MFR (230 °C, 10,0 kg) dentro del intervalo de entre 0,1 g/10 minutos y 2,5 g/10 minutos, más preferentemente entre 0,5 g/10 minutos y 1,5 g/10 minutos, aún más preferentemente entre 0,7 g/10 minutos y 1,5 g/10 minutos.

30 [0026] Preferentemente, el homo- y/o copolímero de propileno de la matriz tiene/tienen una fracción soluble en xileno en frío $XCS_{PPmatriz}$ en una cantidad menor que el 3,0 % en peso, más preferentemente menor que el 2,0 % en peso, aún más preferentemente menor que el 1,5 % en peso.

35 [0027] Tal como se ha indicado anteriormente, además del homo- y/o copolímero de propileno, la matriz puede comprender opcionalmente polímero(s) adicional(es) 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 comprende opcionalmente uno o más polímeros adicionales, tiene una fracción soluble en xileno en frío XCS_{matriz} en una cantidad menor que 3,0 % en peso, más preferentemente menor que el 2,0 % en peso, aún más preferentemente menor que el 1,5 % en peso.

40 [0028] Evidentemente, si la matriz consiste en el homo- o copolímero de propileno, preferentemente en el homopolímero de propileno, según se ha definido anteriormente, $XCS_{PPmatriz}$ y XCS_{matriz} son idénticas. En caso de que la matriz incluya uno o más polímeros adicionales, que se mezclan homogéneamente con el homo- o copolímero de propileno según se ha definido anteriormente, $XCS_{PPmatriz}$ y XCS_{matriz} pueden diferir ligeramente.

45 [0029] Tal como se ha indicado anteriormente, la composición polimérica heterofásica comprende además un copolímero de polipropileno elastomérico que está dispersado en la matriz y comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o una alfaolefina C4 a C12.

50 [0030] Dentro de la presente invención, es posible que, además del polipropileno elastomérico según se ha definido anteriormente y de forma más detallada posteriormente, la composición polimérica heterofásica pueda comprender otros componentes de polímeros elastoméricos. No obstante, se prefiere que el polipropileno elastomérico represente por lo menos el 80 % en peso, más preferentemente por lo menos el 90 % en peso, aún más preferentemente por lo menos el 95 % en peso del contenido de caucho total en la composición polimérica heterofásica. En una realización preferida, el polipropileno elastomérico es el único polímero elastomérico que está presente en la composición polimérica heterofásica.

55 [0031] Preferentemente, el copolímero de polipropileno elastomérico comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o derivadas de alfaolefina C4 a C12, más preferentemente solo unidades comonoméricas derivadas de etileno. Preferentemente, estas unidades comonoméricas están presentes en una cantidad de entre el 20 % en peso y el 45 % en peso, más preferentemente entre el 22 % en peso y el 35 % en peso, basándose en el peso del polipropileno elastomérico.

60 [0032] En caso de que el polipropileno elastomérico comprenda unidades comonoméricas derivadas de una alfaolefina C4 a C12, las mismas se seleccionan preferentemente de entre 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier mezcla de los mismos.

[0033] Tal como se ha indicado anteriormente, la composición polimérica heterofásica según el primer aspecto de la presente invención tiene una fracción amorfa AM en una cantidad de entre el 2,0 y el 7,5 % en peso, y la fracción amorfa AM tiene una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o alfaolefina C4 a C12 de entre el 20 y el 45 % en peso.

5

[0034] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica tiene una fracción amorfa AM en una cantidad de entre el 3,0 % en peso y el 7,5 % en peso, más preferentemente entre el 3,0 % en peso y el 6,0 % en peso.

10

[0035] Preferentemente, la cantidad de las unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o alfaolefina C4 a C12, más preferentemente la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno en la fracción amorfa AM de la composición polimérica heterofásica está entre el 22 % en peso y el 35 % en peso, más preferentemente entre el 23 % en peso y el 32 % en peso.

15

[0036] Preferentemente, el polipropileno elastomérico representa por lo menos el 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso, aún más preferentemente por lo menos el 70 % en peso de la fracción amorfa AM de la composición polimérica heterofásica.

20

[0037] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica tiene una fracción soluble en xileno en frío XCS_{total} en una cantidad de entre el 3,0 y el 7,0 % en peso, más preferentemente entre el 4,0 y el 7,0 % en peso.

25

[0038] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica tiene una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o alfaolefina C4 a C12 menor que el 1,8 % en peso. Con respecto al límite inferior, se prefiere que la composición polimérica heterofásica tenga una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o alfaolefina C4 a C12 de por lo menos el 0,8 % en peso, más preferentemente por lo menos el 1,0 % en peso.

30

[0039] Preferentemente, el polipropileno elastomérico representa por lo menos el 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso de la fracción soluble en xileno en frío XCS_{total} de la composición polimérica heterofásica.

[0040] Preferentemente, la fracción amorfa AM de la composición polimérica heterofásica tiene una viscosidad intrínseca dentro del intervalo de entre 2,0 dl/g y 5,0 dl/g, más preferentemente entre 2,5 dl/g y 5,0 dl/g, aún más preferentemente entre 3,0 dl/g y 4,5 dl/g.

35

[0041] La composición polimérica puede incluir entre el 0,05 y el 3 % en peso de uno o más agentes nucleantes, tales como talco, compuestos vinílicos polimerizados tales como polivinil ciclohexano (poli-VCH), dibencilidensorbitol (DBS), benzoato sódico, y di(alquilbenciliden)sorbitol. Excepto para el talco, los agentes nucleantes se adicionan habitualmente en cantidades pequeñas de entre el 0,0001 y el 1 % en peso, preferentemente entre el 0,001 y el 0,7 % en peso. El talco es un caso específico de que se puede adicionar como agente nucleante y también como sustancia de relleno. Cuando se adiciona como agente nucleante, el talco se adiciona en una cantidad de entre el 0,05 y el 3 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 2 % en peso.

40

[0042] Preferentemente, la composición polimérica heterofásica tiene un módulo de tracción, medido según la ISO 527-2/1B a 1 mm/minuto y 23 °C, de más de 1.800 MPa.

45

[0043] Según otro aspecto, la presente invención proporciona un tubo, que comprende la composición polimérica heterofásica tal como se ha definido anteriormente.

[0044] Preferentemente, el tubo es un tubo sin presión tal como un tubo sin presión para aguas residuales. En otras palabras, el tubo de la presente invención se usa preferentemente para el transporte de fluidos no presurizados, tales como aguas residuales.

50

[0045] Preferentemente, el tubo tiene un módulo de tracción mayor que 1.900 mPa, más preferentemente mayor que 2.000, aún más preferentemente mayor que 2.100 mPa, en donde el módulo de tracción se determina mediante la siguiente fórmula:

55

$$\text{módulo de tracción} = RS \times 12 \times [(D-t)/t]^3$$

en donde

RS es la rigidez anular, determinada según la EN ISO 9969,

D es el diámetro externo del tubo en mm, y

60

t es el grosor de la pared del tubo en mm.

[0046] La resistencia a los impactos de un tubo se puede determinar mediante la denominada resistencia a choques externos, que se mide según la EN1411. La medición proporciona un valor de H50 para un tubo, que es la altura a la que el 50 % de las muestras no pasan la prueba.

[0047] Preferentemente, el tubo de la presente invención tiene un valor de H50 de por lo menos 1.100 mm, más preferentemente por lo menos 1.500 mm, aún más preferentemente por lo menos 2.000 mm.

5 **[0048]** En general, el tubo se puede fabricar por extrusión o moldeo por inyección. Preferentemente, se prepara por extrusión. Una planta convencional para extrusión con husillo de tubos poliméricos comprende una extrusora de un solo husillo o de doble husillo, una boquilla, un dispositivo calibrador, equipos de refrigeración, un dispositivo de extracción, y un dispositivo para cortar o para bobinar el tubo. El polímero de extruye desde la extrusora en forma de un tubo.

10 **[0049]** 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) preparar el homo- o copolímero de propileno según se ha definido anteriormente en por lo menos un reactor de bucle y opcionalmente en por lo menos un reactor de fase gaseosa, y

15 (ii) transferir el homo- o copolímero de propileno a por lo menos un reactor de fase gaseosa y preparar el polipropileno elastomérico según se ha definido anteriormente en presencia del homo- o copolímero de propileno.

[0050] Preferentemente, la temperatura del reactor de bucle es por lo menos 80 °C y la presión está por lo menos entre 4.600 y 10.000 kPa.

20 **[0051]** En una realización preferida, la etapa (i) comprende un reactor de bucle y de fase gaseosa en cascada. Preferentemente, el reactor de bucle trabaja en propileno líquido y a una temperatura de polimerización alta de por lo menos 80 °C, de la forma más preferente en condiciones supercríticas de temperatura y presión.

25 **[0052]** El término condiciones “supercríticas” significa que tanto la temperatura como la presión en el reactor están por encima de la temperatura y la presión supercríticas correspondientes del medio de reacción. Para un medio de reacción de propileno, esto significa una temperatura de por lo menos 92 °C y una presión de por lo menos 4.600 kPa. Las temperaturas preferidas están en el intervalo de entre 92 y 110 °C. Las presiones preferidas están en el intervalo de entre 4.600 y 10.000 kPa, más preferentemente entre 5.000 y 7.000 kPa.

30 **[0053]** Si la etapa (i) comprende un reactor de fase gaseosa, el mismo se hace funcionar preferentemente a una temperatura de entre 50 y 115 °C, más preferentemente entre 60 y 110 °C, aún más preferentemente entre 80 y 105 °C y a una presión de entre 500 y 5.000 kPa, más preferentemente entre 1.500 y 3.500 kPa. Preferentemente, cuando la etapa de polimerización en bucle de la etapa (i) se lleva a cabo en condiciones supercríticas, la temperatura del reactor de fase gaseosa está entre 85 y 95 °C y la presión está entre 2.000 y 3.000 kPa.

[0054] La relación de producción en peso (la denominada “repartición” (“split”)) entre el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa de la etapa (i) puede estar entre 20:80 y 80:20, más preferentemente entre 30:70 y 70:30, aún más preferentemente entre 40:60 y 60:40.

40 **[0055]** El(los) reactor(es) de fase gaseosa de la etapa (i), si se usa(n), puede(n) ser cualquier reactor común de lecho fluidificado, aunque se pueden usar otros tipos de reactores de fase gaseosa.

45 **[0056]** Después de haber preparado en la etapa (i) el homo- o copolímero de propileno que constituye la matriz, el producto de la etapa (i) se transfiere a un reactor de fase gaseosa donde se prepara el polipropileno elastomérico en presencia del homo- o copolímero de propileno y el mismo se dispersa *in situ* allí (la denominada “mezcla del reactor”). Opcionalmente, la etapa (ii) puede comprender uno o más reactores adicionales de fase gaseosa dispuestos en configuración en serie.

50 **[0057]** Como catalizador para la polimerización en la etapa (i) y/o la etapa (ii), se puede usar cualquier catalizador estereoespecífico para polimerización de propileno, que sea capaz de catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros, preferentemente a una presión de entre 500 y 10.000 kPa, en particular entre 2.500 y 8.000 kPa, y a una temperatura de entre 40 y 110 °C, en particular entre 60 y 110 °C. Preferentemente, el catalizador comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta que se puede usar a temperaturas de polimerización elevadas de 80 °C o mayores.

60 **[0058]** En general, el catalizador Ziegler-Natta usado en la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador, un dador externo, de manera que el componente catalizador del sistema catalizador contiene principalmente magnesio, titanio, halógeno y un dador interno. Los dadores de electrones controlan las propiedades estereoespecíficas y/o mejoran la actividad del sistema catalizador. En la técnica se conocen varios dadores de electrones incluyendo éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos, y alcoxisilanos.

[0059] El catalizador contiene preferentemente un compuesto de metal de transición como componente procatalizador. El compuesto de metal de transición se selecciona del grupo consiste en compuestos de titanio que tienen un grado de

oxidación de 3 ó 4, compuestos de vanadio, compuestos de circonio, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de tungsteno y compuestos de metales de las tierras raras, prefiriéndose particularmente tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio.

5 **[0060]** Se prefiere usar catalizadores que puedan resistir las elevadas temperaturas que predominan en el reactor de bucle. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales para la polimerización isotáctica del propileno presentan en general un límite de temperatura de funcionamiento de aproximadamente 80 °C, por encima del cual los mismos o bien se llegan a desactivar o bien pierden su estereoselectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede imponer un límite práctico sobre la eficacia de eliminación de calor del reactor de bucle.

10 **[0061]** Se da a conocer un catalizador preferido a usar según la invención en el documento EP 0 591 224 que describe 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 por lo menos 5 átomos de carbono. Según el documento EP 0 591 224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, con lo cual los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico cambian de posición.

15 **[0062]** El dicloruro de magnesio se puede usar como tal o se puede combinar con sílice, por ejemplo, absorbiendo la sílice con una solución o suspensión que contenga dicloruro de magnesio. El alcohol inferior usado puede ser preferentemente metanol o etanol, particularmente etanol.

20 **[0063]** El compuesto de titanio usado en la preparación de procatalizador es preferentemente un compuesto de titanio orgánico o inorgánico, que se encuentra en el estado de oxidación de 3 ó 4. Con el compuesto de titanio también se pueden mezclar otros compuestos de metales de transición, tales como compuestos de vanadio, circonio, cromo, molibdeno y tungsteno. Habitualmente, el compuesto de titanio es un haluro u oxihaluro, un haluro de metal orgánico, o un compuesto orgánico puramente metálico en el cual al metal de transición se han fijado únicamente ligandos orgánicos. Se prefieren particularmente los haluros de titanio, especialmente tetracloruro de titanio.

25 **[0064]** El grupo alcoxi del éster de ácido ftálico usado comprende por lo menos 5 átomos de carbono, preferentemente por lo menos 8 átomos de carbono. Se pueden usar ftalato de propilhexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisodécilo y ftalato de ditridecilo. La relación molar del éster de ácido ftálico y el haluro de magnesio es preferentemente de forma aproximada 0,2:1.

30 **[0065]** La transesterificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, seleccionando un par de alcohol inferior-éster de ácido ftálico, que, espontáneamente o con la ayuda de un catalizador, que no perjudique a la composición del procatalizador, transesterifique el catalizador a una temperatura elevada. La transesterificación se prefiere llevar a cabo a una temperatura que está entre 110 y 150 °C, preferentemente entre 120 y 140 °C.

[0066] El catalizador también se puede modificar según se describe en el documento EP 1 028 985.

35 **[0067]** El catalizador preparado con el método anterior se usa junto con un cocatalizador organometálico y con un dador externo. En general, el dador externo tiene la fórmula



40 en donde
R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo aromático, o alifático lineal, ramificado o cíclico; R'' es metilo o etilo;
n es un entero de entre 0 y 3;
M es un entero de entre 0 y 3; y
50 n+m está entre 1 y 3.

[0068] En particular, el dador externo se selecciona del grupo consistente en ciclohexil metilmetoxisilano (CHMMS), dicitropentil dimetoxisilano (DCPDMS), diisopropil dimetoxisilano, di-isobutil dimetoxisilano, y di-t-butil dimetoxisilano.

55 **[0069]** Como cocatalizador se usa un compuesto organoaluminico. El compuesto organoaluminico se selecciona preferentemente del grupo consistente en trialkilaluminio, cloruro de dialkylaluminio y sesquicloruro de alkylaluminio.

60 **[0070]** En una realización preferida, la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de un compuesto seleccionado de entre un éster de glicerol, una amina etoxilada, una amida etoxilada, monóxido de carbono, o cualquier combinación de los mismos.

[0071] Puesto que estos compuestos pueden reducir la actividad del catalizador, los mismos se pueden usar para disminuir la cantidad de caucho producido en la etapa (ii).

[0072] Como ejemplo, se puede hacer referencia a Grindsted PS 432 de Danisco, el cual es un compuesto de éster de glicerol.

5 [0073] A continuación se describirá más detalladamente la presente invención haciendo referencia a los ejemplos que se proporcionan seguidamente.

Ejemplos

I. Métodos de medición

10

1. Índice de fluidez MFR

[0074] El índice de fluidez se midió según la ISO 1133, o bien a 230 °C y 2,16 kg (MFR2,16 kg/230 °C) o bien a 230 °C y 10 kg (MFR10kg/230 °C).

15

2. Viscosidad intrínseca IV

[0075] La viscosidad intrínseca de la fracción amorfa se midió según la ISO 1628 en decahidronaftaleno (decalina) a 135 °C.

20

3. Módulo de tracción

3.1 Módulo de tracción medido sobre muestras moldeadas por inyección

25

[0076] El módulo de tracción se determinó según la ISO 527-2/1 B a 1 mm/minuto y 23 °C. Para determinar la tensión en el límite elástico y la deformación en el límite elástico, se usó una velocidad de 50 mm/minuto. El módulo de tracción se determinó sobre muestras de prueba de 4 mm de grosor según la ISO 527-2/1 B. Las muestras de prueba moldeadas por inyección se realizan en un molde positivo según la ISO-1873-2, muestra polivalente.

30

3.2 Módulo de tracción medido sobre un tubo extruido

[0077] El módulo de tracción se determinó usando la siguiente fórmula:

$$\text{módulo de tracción} = RS \times 12 \times [(D-t)/t]^3$$

35

en donde

RS es la rigidez anular, determinada según la EN IS 9969,

D es el diámetro externo del tubo en mm, y

t es el grosor de la pared del tubo en mm.

40

4. Rigidez anular

[0078] La rigidez anular se determina según la EN 9969 sobre tubos que tienen un diámetro de 110 mm y un grosor de la pared de aproximadamente 4 mm (valores exactos en la tabla) a 23 °C.

45

5. Resistencia a choques externos por el método de la escalera, valor de H50

[0079] Se determinó la denominada resistencia a choques externos según la EN 1411. El valor de H50 para un tubo es la altura a la que el 50 % de las muestras no pasan la prueba. El diámetro externo para los tubos fue 110 mm y el grosor de la pared 4 mm. El percutor fue 8 kg, tipo D 90 y las pruebas se realizaron a -10 °C.

50

6. Resistencia al impacto con entalla charpy

[0080] Se determinó la resistencia al impacto charpy según la ISO 179/1eA sobre muestras de prueba moldeadas por inyección realizadas según la ISO 1873. La dimensión de la muestra de prueba fue 80x10x4 mm.

55

7. Fracción soluble en xileno en frío XCS, fracción amorfa AM

[0081] Se determinaron la XCS y la AM de la manera siguiente:

60

2,0 g de polímero se disolvieron en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Después de 30±2 minutos la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se dejó asentar durante 30 minutos a 25±0,5 °C. La solución se filtró con filtro de papel en dos matraces de 100 ml.

[0082] La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

$$XS\%=(100 \times m1 \times v0)/(m0 \times v1),$$

5

en donde

m0=cantidad de polímero inicial (g)

m1=peso del residuo (g)

v0=volumen inicial (ml)

10 v1=volumen de la muestra analizada (ml)

[0083] El contenido amorfo (AM) se mide separando la anterior fracción soluble en xileno en frío y precipitando la parte amorfa con acetona. El precipitado se filtró y secó en un horno de vacío a 90 °C.

15

$$AM\%=(100 \times m1 \times v0)/(m0 \times v1),$$

en donde

m0=cantidad de polímero inicial (g)

m1= peso del precipitado (g)

20 v0=volumen inicial (ml)

v1=volumen de muestra analizada (ml)

8. Contenido de comonómeros

25 [0084] La medición del contenido de comonómeros (% en peso) se basó en una determinación por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR.

II. Ejemplos E1-E2 y CE1-CE2

30 [0085] E1 y E2 son ejemplos inventivos mientras que CE1 y CE2 son ejemplos comparativos.

[0086] En todos los ejemplos, los polímeros de propileno se prepararon en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que se había preparado según el Ejemplo 2 del documento WO 00/68315.

35 [0087] En los Ejemplos E1-E2 y CE1-CE2, la matriz se realiza con un homopolímero de propileno que se preparó en un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa (GPR1). En la Tabla 1 se muestra información adicional sobre el homopolímero de propileno que constituye la matriz.

40 [0088] Posteriormente, el homopolímero de propileno se transfirió a un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) donde se preparó el polipropileno elastomérico. En E1 y E2, se adicionó Grindsted PS 432 (un compuesto de éster de glicerol) al segundo reactor de fase gaseosa a una velocidad de alimentación de 3,3 g/h.

[0089] En la Tabla 1 se proporciona información adicional sobre los parámetros del proceso.

45 [0090] En todos los ejemplos, la composición polimérica final incluía también antioxidantes fenólicos, estabilizadores del proceso, y talco.

[0091] En la Tabla 2 se proporciona información adicional sobre las propiedades de la composición polimérica heterofásica final.

50

[0092] Los polímeros se extruyeron obteniendo tubos para aguas residuales sin presión, de pared sólida, de la siguiente manera:

Diámetro externo: 100 mm

55 Grosor de la pared: 3,9 mm (ejemplos E1 y E2), 4,4 mm (ejemplos comparativos CE1 y CE2)

Extrusora: extrusora de husillo convencional, diámetro 60 mm, longitud 36D Perfil de temperatura: 200 °C/210 °C/210 °C/210 °C/210 °C Velocidad de línea: 1 m/minuto

Calibración y refrigeración: métodos convencionales

60 [0093] La Tabla 2 muestra también valores del módulo de tracción y de H50 según se miden sobre el tubo extruido.

Tabla 1: Parámetros del proceso

	E1	E2	CE1	CE2
Alimentación del catalizador (g/h)	5,0	5,2		
% Contenido de Ti	1,9	1,9		
Alimentación de donante (g/t propileno)	80	80		
Relación Al/Ti (mol/mol)	127	122		
Relación Al/dador (mol/mol)	5,0	5,0		
Prepolimerización				
Temperatura (°C)	40	40	30	30
Alimentación de hidrógeno (g/h)	0,5	0,5		
Reactor de bucle				
Temperatura (°C)	85	85	85	85
Presión (kPa)	5.462	5.471	5.500	5.500
Relación H2/C3 (mol/kmol)	0,07	0,08		
MFR10 (g/10 minuto)	1,1	1,3	0,8	0,8
Reactor de fase gaseosa 1				
Temperatura (°C)	95	95	90	90
Presión (kPa)	2.301	2.300	2.500	2.500
Relación H2/C3 (mol/kmol)	214	214		
MFR2 (g/10 minuto)	0,33	0,29	0,3	0,3
Reactor de fase gaseosa 2				
Temperatura (°C)	60	60	70	80
Presión (kPa)	2.000	2.000	2.000	2.000
Relación C2/C3 (mol/kmol)	700	700	550	550
Relación H2/C2 (mol/kmol)	14	22		
Alimentación aditiva (g/h) veneno catalítico	3,3	3,3		

Tabla 2: Propiedades de los materiales según E1-E2 y CE1-CE2

	E1	E2	CE1	CE2
MFR2 (g/10 minuto)	0,31	0,3	0,25	0,25
Viscosidad Intrínseca (dl/g)	4,12	4,06	3,5	3,5
XS (% peso)	5,2	5,6	9	11
Contenido de etileno (%)	1,6	1,7	3,7	5,1
AM (% peso)	4,2	4,5	8	12
Etileno de AM (%)	29	26	34	33
Viscosidad intrínseca de AM (dl/g)	4,3	3,9	3,6	3,5
Tensión en el límite elástico (MPa)	38,3	37,4	33,1	31,9
Deformación en el límite elástico (%)	6,5	6,6	7,7	8,5
Deformación de rotura (%)	130	150	58	58
Módulo de tracción (MPa)	2.040	2.010	1.178	1.685
Entalla charpy, 0 °C (kJ/m2)	4,1	5,3	6,7	14
Propiedades del tubo				
Rigidez anular (N/m2)	9.169	9.197	11.260	10.590
Módulo de tracción (MPa)	2.228	2.156	1.182	1.707
Grosor medio de la pared, mm	3,9	3,95	4,4	4,4
Resistencia a choques externos, H50 (mm), -10 °C	1.625	2.393	>4.000	>4.000

5

[0094] Tal como puede observarse a partir de la Tabla, las muestras E1 y E2 tienen una fracción amorfa AM y un contenido de etileno dentro de la fracción amorfa AM en cantidades que se sitúan dentro de los intervalos según se ha definido anteriormente y en las reivindicaciones. Además, E1 y E2 tienen una fracción XCS y un contenido total de

etileno dentro de los intervalos según se ha definido anteriormente y en las reivindicaciones. Como consecuencia, se pudo obtener un módulo de tracción que supera claramente los 2.000 MPa. Además, la resistencia al impacto del tubo extruido, expresada como valor H50, pudo continuar manteniéndose en un nivel aceptable.

- 5 **[0095]** Las muestras según los ejemplos comparativos CE1 y CE2 no se ajustaron a estos intervalos y presentaron valores del módulo de tracción claramente por debajo de 2.000 MPa.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica heterofásica, que comprende
 - 5 - una matriz que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno que tienen una cantidad de unidades comonoméricas menor que el 1,0 % en peso,
 - un polipropileno elastomérico que está dispersado dentro de la matriz y comprende unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o una alfaolefina C4 a C12,
- 10 presentando la composición polimérica heterofásica una fracción amorfa AM en una cantidad de entre el 2,0 y el 7,5 % en peso, y presentando la fracción amorfa AM una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o de alfaolefina C4 a C12 de entre el 20 y el 45 % en peso.
- 15 2. Composición polimérica heterofásica según la reivindicación 1, que tiene una fracción soluble en xileno en frío XCS_{total} en una cantidad de entre el 3,0 y el 8,5 % en peso, y/o una cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno y/o de alfaolefina C4 a C12 menor que el 2,0 % en peso.
- 20 3. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que por lo menos el 80 % en peso, más preferentemente por lo menos el 90 % en peso de la matriz está realizado con el homopolímero de propileno.
4. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la matriz tiene un MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 0,1 g/10 minuto y 1,5 g/10 minuto.
- 25 5. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la matriz tiene una fracción soluble en xileno en frío XCS_{matriz} en una cantidad menor que el 3,0 % en peso, más preferentemente menor que el 2,0 % en peso, aún más preferentemente menor que el 1,5 % en peso.
- 30 6. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de la fracción amorfa AM en la composición polimérica heterofásica está entre el 3,0 % en peso y el 7,5 % en peso, más preferentemente entre el 3,0 % en peso y el 6,0 % en peso.
7. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno en la fracción amorfa AM de la composición polimérica heterofásica está entre el 22 % en peso y el 35 % en peso, más preferentemente entre el 23 % en peso y el 32 % en peso.
- 35 8. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno elastomérico representa por lo menos el 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso de la fracción amorfa AM de la composición polimérica heterofásica.
- 40 9. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de la fracción soluble en xileno en frío XCS_{total} en la composición polimérica heterofásica está entre el 3,0 % en peso y el 7,0 % en peso, más preferentemente entre el 4,0 % en peso y el 7,0 % en peso.
- 45 10. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno elastomérico representa por lo menos el 60 % en peso, más preferentemente por lo menos el 65 % en peso de la fracción soluble en xileno en frío XCS_{total} de la composición polimérica heterofásica.
- 50 11. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades comonoméricas derivadas de etileno en la composición polimérica heterofásica está entre el 0,8 % en peso y menos que el 2,0 % en peso, más preferentemente entre el 1,0 % en peso y el 1,8 % en peso.
- 55 12. Composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción amorfa AM de la composición polimérica heterofásica tiene una viscosidad intrínseca dentro del intervalo de entre 2,0 dl/g y 5,0 dl/g, más preferentemente entre 2,5 dl/g y 5,0 dl/g, aún más preferentemente entre 3,0 dl/g y 4,5 dl/g.
13. Tubo, que comprende la composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 60 14. Tubo según la reivindicación 13, que tiene un módulo de tracción mayor que 1.900 MPa, más preferentemente mayor que 2.000 MPa, determinándose el módulo de tracción mediante la siguiente fórmula:

$$\text{módulo de tracción} = RS \times 12 \times [(D-t)/t]^3$$

en donde

RS es la rigidez anular, determinada según la EN ISO 9969,

D es el diámetro externo del tubo en mm, y

t es el grosor de la pared del tubo en mm.

- 5
15. Tubo según la reivindicación 13 ó 14, que tiene un valor de H50, determinado según la EN 1411 a -10 °C, de por lo menos 1.100 mm, más preferentemente por lo menos 1.500 mm, aún más preferentemente por lo menos 2.000 mm.
- 10
16. Proceso para la preparación de la composición polimérica heterofásica según una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las siguientes etapas:
- 15
- (i) preparar el homo- o copolímero de propileno en por lo menos un reactor de bucle y opcionalmente en por lo menos un reactor de fase gaseosa, y
- (ii) transferir el homo- o copolímero de propileno a por lo menos un reactor de fase gaseosa y preparar el polipropileno elastomérico en presencia del homo- o copolímero de propileno.
17. Proceso según la reivindicación 15, en el que las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.
- 20
18. Proceso según la reivindicación 15 ó 16, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de un compuesto seleccionado de entre un éster de glicerol, una amina etoxilada, una amida etoxilada, monóxido de carbono, o cualquier combinación de los mismos.