

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 202**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2007 E 07846627 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **05.08.2009 EP 2083987**

54 Título: **Artículo**

30 Prioridad:

20.11.2006 EP 06255921

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

11.02.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**OYSAEDM, HARRY;
JÄÄSKELAINEN, PIRJO;
OMMUNDSSEN, ESPEN;
JOHANSEN, GEIR MORTEN y
WACHHOLDER, MAX**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 395 202 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

Artículo

5 El presente invento se refiere a artículos que comprende una composición de polipropileno, a procesos para preparar los artículos antes mencionados y a la composición de polipropileno *per se*. Artículos de interés particular en el presente invento son recipientes o contenedores (por ejemplo, botellas, copas, viales, etc) que son adecuados para utilizar en las industrias médica y alimenticia.

10 Los polímeros de propileno tienen una resistencia al calor y una resistencia química excelentes y, en la forma moldeada, tienen propiedades mecánicas deseables tales como rigidez y resistencia al impacto. Los polímeros de propileno son por tanto una opción atractiva para la producción de artículos para utilizar en las industrias médica y alimenticia, que a menudo tienen contacto con sustancias químicas, sufren esterilización y son transportados y almacenados antes de su utilización.

15 Un problema bien conocido asociado con artículos hechos a partir de polímeros de propileno, sin embargo, es que tienden a tener una transparencia pobre, por ejemplo la nebulosidad puede ser tan elevada como un 15-20% o mayor en artículos moldeados que tienen un grosor de pared de 0,5 mm. Este es un problema particular en la utilización de recipientes de polipropileno en la industria médica en la que a menudo hay requisitos reglamentarios de que se usen recipientes que tengan un cierto nivel de transparencia. El requisito asegura, por ejemplo, que pueda verse fácilmente la cantidad de medicina en un recipiente y permite que cualesquiera objetos extraños presentes dentro del recipiente se puedan ver fácilmente.

20 En polímeros semicristalinos, la luz dispersada en las diferentes unidades de su estructura hace que los productos moldeados a partir de los polímeros sean opacos. Más específicamente, en el caso de polipropileno, la luz es dispersada en cristalitas y esferulitas (fases cristalinas) y también en la interfaz o enlace entre las fases amorfa y cristalina que tienen índices de refracción diferentes. En polipropileno el tamaño de las unidades cristalinas es a menudo lo bastante grande para interferir con la luz visible y esta interferencia da como resultado la nebulosidad, que a menudo es utilizada para caracterizar productos de plástico. La nebulosidad es el flujo total de luz dispersada dentro del intervalo angular de 2,5 a 90° y normalizada al flujo transmitido total.

25 Añadir un agente nucleante o formador de núcleos al polipropileno conduce a un aumento en el número de núcleos presentes durante la cristalización lo que da como resultado una disminución en el tamaño de la esferulita. Cuando el tamaño de la esferulita alcanza un valor crítico, es decir, resulta menor que la longitud de onda de la luz incidente, se mejora la transparencia.

30 Se han utilizado distintos agentes nucleantes o formadores de núcleos diferentes para mejorar la transparencia de este modo. El documento EP-A-0251340, por ejemplo, describe recipientes moldeados por inyección soplado y estirado (ISBM) para utilizar en aplicaciones terapéuticas que comprenden polipropileno y un agente nucleante tal como ácido benzoico, benzoato de sodio o más preferiblemente dibencilidenosorbitol o un derivado del mismo. Similarmente el documento EP-A-1674238 enseña que se han proporcionado recipientes de transparencia elevada mediante composiciones por ISBM que comprenden polipropileno y agentes nucleantes inorgánicos que no contienen sorbitol.

35 Sin embargo cuando composiciones de polipropileno que contienen agentes nucleantes tal como sorbitol o derivados de sorbitol son calentados durante el proceso de moldeo, a menudo se generan olores y éstos permanecen en los productos finales. El blanqueo o lixiviación también puede tener lugar cuando estos artículos son llenados con un líquido. Estos efectos son claramente inaceptables en artículos (por ejemplo, recipientes) que son utilizados en las industrias médica y alimenticia, especialmente en la industria médica.

40 Otro agente que es conocido por tener un efecto nucleante sobre el polipropileno es un polímero de de ciclohexano de vinilo. El documento WO02/38383, por ejemplo, describe láminas autoportantes que comprenden un polímero de polipropileno muy cristalino y opcionalmente un agente nucleante polimérico. Cuando el ciclohexano de vinilo es utilizado como el agente nucleante, puede ser copolimerizado con propileno y el agente nucleante copolimérico es utilizado en una cantidad de aproximadamente 1% peso/peso con relación a la cantidad del polipropileno muy cristalino. No existe, sin embargo, ninguna mención en el documento WO02/38383 del efecto del agente nucleante sobre la transparencia de las láminas finalmente producidas.

45 El documento US 4.696.979 también describe una composición de polímero de propileno que comprende polipropileno cristalino y un polímero de cicloalcano de vinilo y enseña que la utilización de polímeros de cicloalcanos de vinilo mejora tanto la cristalinidad como la transparencia de los productos finales. Sin embargo los ejemplos del documento US 4.696.979 muestran que la nebulosidad es aún relativamente elevada en los productos de polipropileno nucleados. En particular una lámina prensada que sólo comprende propileno se ha encontrado que tiene una nebulosidad del 64%, mientras que láminas prensadas que comprenden propileno y se ha informado que un polímero de ciclohexano de vinilo tiene niveles de nebulosidad del 24 al 60%.

El documento EP-A-0151883 describe composiciones y resultados muy similares al documento US 4.696.979. Los ejemplos del documento EP-A-0151883 muestran que láminas prensadas que comprenden un polipropileno cristalino y un polímero de un cicloalcano de vinilo tienen una nebulosidad de aproximadamente 20 al 60% (medido de acuerdo con ASTM D1003) mientras que láminas preparadas solamente a partir de polipropileno tienen una nebulosidad de aproximadamente 60%. Sin embargo, una nebulosidad del orden de 20% es aún demasiado elevada para recipientes que han de ser utilizados en las industrias médica y alimenticia que, como se ha mencionado antes, requieren altas transparencias por razones de seguridad.

El documento US 5.286.540 enseña la utilización de un agente nucleante polimérico similar. Más específicamente el documento US 5.286.540 describe que 0,0001-10% en peso del agente nucleante, 3-metilbuteno-1 polímero, debe ser añadido a un homopolímero o copolímero de propileno para mejorar la transparencia de artículos moldeados por inyección soplado y estirado. Los ejemplos en el documento US 5.286.540 muestran, sin embargo, que la transparencia de recipientes que comprende el agente nucleante polimérico son comparables con aquellas en las que el agente nucleante está ausente. En otras palabras, los ejemplos muestran que el 3-metilbutano-1 polímero no tiene ningún efecto o tiene un efecto pequeño sobre la transparencia de los artículos moldeados por inyección soplado y estirado. Además el nivel de transparencia (medido como transmitancia de luz paralela) de los artículos es sólo de alrededor del 16 al 26%.

Otro problema asociado con las composiciones de polipropileno descritas en el documento US 5.286.540 es que el ISBM es utilizada como la técnica de tratamiento, pero es bien conocido que el polipropileno tiene una ventana de tratamiento estrecha cuando es utilizado en procesos de ISBM, es decir el polipropileno sólo puede ser estirado o soplado dentro de un intervalo de temperatura estrecho. Esto es industrialmente desfavorable ya que el estrecho control de temperatura es tan difícil como caro de poner en práctica.

Existe por tanto una necesidad para utilizar artículos de polipropileno alternativos en las industrias médica y alimenticia que tienen una alta transparencia (es decir, baja nebulosidad) y son fáciles de fabricar, por ejemplo, mediante ISBM. Se ha encontrado ahora sorprendentemente que artículos que tienen estas ventajas pueden ser preparados por moldeo por inyección soplado y estirado de una composición de polipropileno que comprende un polipropileno de multimodal y un agente nucleante polimérico.

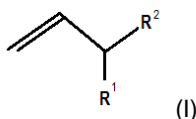
Así visto desde un aspecto el invento proporciona un artículo que comprende una composición de polipropileno orientada biaxialmente, en el que dicha composición comprende:

(i) un polipropileno multimodal (por ejemplo consistente de):

(A) al menos el 5% en peso de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y

(B) al menos el 5% en peso de un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonomero diferente al del componente (A); y

(ii) un agente nucleante polimérico en el que dicho agente nucleante polimérico es un homopolímero de un compuesto de vinilo de fórmula (I)



en el que R^1 y R^2 , junto con el átomo de carbono están unidos, para formar un sistema de anillo condensado opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo o anillo comprende de 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo 5 a 12 átomos de carbono) o R^1 y R^2 representan de manera independiente un alcano lineal o ramificado C_{4-30} , un cicloalcano C_{4-20} o un anillo aromático C_{4-20} .

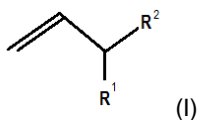
Visto desde otro aspecto el invento proporciona un proceso para fabricar un artículo como se ha descrito aquí anteriormente que comprende el moldeo por inyección soplado y estirado de una composición de polipropileno, en el que dicha composición comprende:

(i) un polipropileno multimodal que comprende (por ejemplo, consistente de):

(A) al menos el 5% en peso de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y

(B) al menos el 5% en peso de un copolímero de propileno que tiene un contenido comonomero diferente al del componente (A); y

(ii) un agente nucleante polimérico en el que dicho agente nucleante polimérico es un homopolímero de un compuesto de vinilo de fórmula (I)



en el que R^1 y R^2 , junto con el átomo de carbono están unidos o forman un sistema de anillo condensado, opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo o anillo comprende de 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo 5 a 12 átomos de carbono) o R^1 y R^2 representan de manera independiente un alcano lineal o ramificado C_{4-30} , un cicloalcano C_{4-20} o un anillo aromático C_{4-20} .

Como se ha utilizado aquí, el término "orientado biaxialmente" se refiere a una composición de polipropileno que es estirada en dos direcciones, por ejemplo durante la preparación de un artículo. Preferiblemente la composición de polipropileno es estirada tanto en el sentido de la máquina como en el sentido transversal.

El polipropileno presente en la composición del invento es multimodal, preferiblemente bimodal, con respecto al contenido de comonomero. El polipropileno presente en la composición comprende por ello dos o más (por ejemplo dos) componentes de propileno producidos de forma separada que tienen diferente contenido de comonomero. Se ha pensado que la utilización de tal polipropileno facilita el tratamiento, especialmente mediante procesos de ISBM. Más específicamente, se ha creído que la utilización de polipropileno multimodal modos aumenta la ventana de tratamiento de ISBM mientras que aún proporciona artículos finales con excelentes propiedades ópticas.

La multimodalidad puede ser conseguida mediante la utilización de un copolímero de propileno y un homopolímero de propileno. Alternativamente, pueden haber presentes dos copolímeros de propileno con contenido de comonomero diferente. En este último caso, los diferentes copolímeros aseguran que el polipropileno es multimodal. Preferiblemente por ello, cuando hay presentes dos copolímeros de propileno, la naturaleza del comonomero utilizado en cada componente será diferente y/o la cantidad de comonomero utilizada en cada componente será diferente, por ejemplo difiriendo al menos en 1 % en moles, preferiblemente al menos 2 moles % más preferiblemente al menos 3 % en moles, aun más preferiblemente al menos 5 % en moles.

Si el polipropileno multimodal (por ejemplo, bimodal) comprende un copolímero de propileno y un homopolímero de propileno o dos copolímeros de propileno diferentes, se prefiere que al menos el 5% en peso, más preferiblemente al menos el 10% en peso, aún más preferiblemente al menos el 20% en peso, por ejemplo al menos el 30% en peso del peso total de polipropileno deriva de cada polímero.

El polipropileno particularmente preferido para utilizar en el invento comprende:

(A) al menos el 5% en peso de un homopolímero de propileno o de un copolímero de propileno de propileno y comonomero seleccionado a partir de etileno y/o alfa olefina C_{4-10} ; y

(B) Al menos el 5% en peso de un copolímero de propileno de polipropileno y comonomero seleccionado a partir de etileno y/o alfa olefina C_{4-10} .

Para maximizar la ventana de tratamiento en ISBM así como la transparencia de los artículos moldeados finales, el polipropileno comprende preferiblemente de 10 a 90 % en peso de polímero A, preferiblemente de 30 a 70 % en peso, más preferiblemente de 40 a 60 % en peso y más preferiblemente de 45 a 55 % en peso. La composición comprende también preferiblemente de 10 a 90 % en peso de polímero B, preferiblemente de 30 a 70 % en peso, más preferiblemente de 40 a 60 % en peso y más preferiblemente de 45 a 55 % en peso.

Como se ha utilizado aquí el término "homopolímero" está destinado a abarcar polímeros que consistan esencialmente de unidades repetidas que se derivan de un solo monómero.

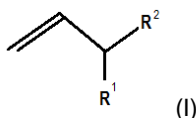
Los homopolímeros pueden, por ejemplo, comprender al menos 99 % en moles, preferiblemente al menos 99,5 % en moles, más preferiblemente al menos 99,9 % en moles de unidades repetidas que derivan de un solo monómero.

Tal y como se ha utilizado aquí, el término "copolímero" está destinado a abarcar polímeros que comprenden unidades de repetición de dos o más monómeros. En copolímeros típicos al menos 1 % en moles, preferiblemente al menos 2 % en moles, más preferiblemente al menos 3 % en moles, por ejemplo al menos 5 % en moles de unidades de repetición se derivan de cada uno de al menos dos monómeros diferentes. Los copolímeros pueden comprender α -olefinas que tienen 2 ó 4-10 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen etileno, but-1-eno (o 1-buteno), pent-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. Se prefiere el etileno. Otro comonomero preferido es but-1-eno. La cantidad total de cualquier α -olefina que es copolimerizada con propileno puede ascender hasta 50 % en moles, más preferiblemente hasta 20 % en moles, por ejemplo hasta 10 % en moles. Preferiblemente la cantidad total de cualquier α -olefina en el polipropileno es 1-30 % en moles, más preferiblemente 2-20 % en moles, aún más preferiblemente 3-10 % en moles.

- Los copolímeros presentes en el polipropileno del invento pueden ser copolímeros de bloque y/o copolímeros aleatorios, pero preferiblemente son copolímeros aleatorios. Por un copolímero aleatorio se quiere significar aquí que el comonomero es distribuido principalmente de forma aleatoria (por ejemplo, aleatoriamente) a lo largo de la cadena de polímero. Puede utilizarse cualquier catalizador de polimerización de olefina conocido para hacer tales polímeros, por ejemplo metaloceno o catalizadores de Ziegler Natta. Los copolímeros aleatorios conocidos son los hechos utilizando catalizadores de Ziegler Natta. Tales copolímeros se ha encontrado que aumentan la transparencia de los artículos moldeados finales (por ejemplo, por ISBM).
- El polímero A comprende preferiblemente hasta 5 % en moles de comonomero, más preferiblemente hasta 4 % en moles de comonomero (por ejemplo 0-5 % en moles de comonomero). Cuando el polímero A es copolimérico, el comonomero es preferiblemente etileno o but-1-eno, por ejemplo etileno. En algunas realizaciones del invento (por ejemplo, cuando el artículo moldeado ha de ser esterilizado) se prefiere que el polímero A sea un homopolímero. Los homopolímeros tienden a tener puntos de fusión más elevados que los copolímeros y así tienden a aumentar la T_m del producto final. En otras realizaciones, sin embargo, se prefiere que el polímero A sea un copolímero.
- El MFR_2 de polímero A puede ser del orden de 0,1 a 100 g/10 min, preferiblemente de 1 a 60 g/10 min, más preferiblemente de 2 a 50 g/10 min, por ejemplo, de 5 a 30 g/10 min.
- La isotacticidad de polímero A cuando es un homopolímero puede ser tan elevada como del 98% aunque será preferiblemente al menos del 85% (por ejemplo, de 85-98%). Aún más preferiblemente la isotacticidad de polímero A es del orden del 90 al 95%.
- El contenido de comonomero de polímero B puede ser del orden de 0,5 a 10 % en moles, preferiblemente de 2 a 7 % en moles y más preferiblemente de 3 a 6 % en moles. Un comonomero preferido es etileno. Otro comonomero preferido es but-1-eno.
- Cuando ambos componentes A y B son copoliméricos, se prefiere si el polímero B tiene un contenido de comonomero más elevado. Alternativa o adicionalmente, el polímero B pueden comprender un comonomero diferente al polímero A. El polipropileno presente en las composiciones del invento puede por tanto ser un terpolímero.
- Se apreciará que en ciertas circunstancias será imposible medir las propiedades, bien del polímero A o bien del polímero B directamente, por ejemplo, cuando un polímero es hecho en segundo lugar en un proceso de múltiples etapas. El experto en la técnica será capaz de desarrollar las propiedades de cada polímero a partir de mediciones tomadas sobre el primer componente formado y las propiedades totales de la composición de polímero. El experto en la técnica puede, por ejemplo, determinar la densidad, MFR_2 etc., del componente de peso molecular más elevado utilizando las ecuaciones de Kim McAuley. Así, tanto la densidad como el MFR_2 pueden ser encontrados utilizando K.K. McAuley y J-F. McGregor: Interferencia En Línea de Propiedades de Polímero en un Reactor de Polietileno Industrial, AIChE Journal, Junio de 1991, Vol. 37, N° 6, páginas 825-835.
- La densidad es calculada a partir de la ecuación 37 de McAuley, dónde la densidad final y la densidad después del primer reactor son conocidas.
- El MFR_2 es calculado a partir de la ecuación 25 de McAuley, dónde se ha calculado el MFR_2 final y el MFR_2 después del primer reactor. La utilización de estas ecuaciones para calcular propiedades de polímero en polímeros multimodales es una situación común.
- El polímero B tiene generalmente un MFR_2 de valor similar al del polímero A, por ejemplo, dentro de 5 g/10 min del mismo, preferiblemente dentro de 3 g/10 min del mismo.
- El contenido de comonomero total del polipropileno es preferiblemente de 1 a 7 % en moles, más preferiblemente al menos de 1,5 % en moles, por ejemplo de 2,0 a 6 % en moles, y más preferiblemente de 3 a 6 % en moles.
- El polipropileno del presente invento tiene preferiblemente un caudal fundido del orden de 0,1 a 100 g/10 min, preferiblemente de 1 a 60 g/10 min, más preferiblemente de 2 a 50 g/10 min, por ejemplo, de 5 a 30 g/10 min cuando se ha medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230° C y una carga de 2,16 kg.
- El polipropileno del presente invento también es preferiblemente multimodal, por ejemplo, bimodal, con respecto a la distribución del peso molecular (MWD), es decir, su perfil de peso molecular no comprende un único pico sino que en su lugar comprende la combinación de dos o más picos (que pueden o no ser distinguibles) centrados alrededor de diferentes pesos moleculares medios como resultado del hecho de que el polímero comprende dos o más componentes producidos de forma separada. Se ha creído que la naturaleza multimodal de la composición reivindicada con respecto a la distribución del peso molecular permite mejoras en las propiedades de tratamiento. Preferiblemente el MWD del polipropileno es del orden de 1,5 a 10, más preferiblemente de 2 a 7, aún más preferiblemente de 3 a 5, por ejemplo de alrededor de 2 a 4.

5 La fracción soluble de xileno del polipropileno puede variar del 0,1 al 20%, preferiblemente de 1 a 15 % en peso. Preferiblemente la fracción soluble de xileno del polipropileno es menor de 10 % en peso, más preferiblemente menos de 7 % en peso. El punto de fusión del polímero puede variar desde 140 hasta 185° C, por ejemplo de 150 a 180° C, más preferiblemente alrededor de 160 a 170° C. El polímero es parcialmente cristalino preferiblemente, teniendo, por ejemplo, una cristalinidad del orden del 20 al 50%, por ejemplo del 25 al 40%.

La composición de polipropileno del invento comprende además un agente nucleante polimérico. Los agentes nucleantes poliméricos presentes en las composiciones del presente invento comprenden unidades compuestas de vinilo que se derivan de un compuesto de vinilo de fórmula (I):



10 en la que R¹ y R², junto con el átomo de carbono están unidos o forman un sistema de anillo condensado, opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo o anillo comprende de 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo, de 5 a 12 átomos de carbono) o R¹ y R² representan independientemente un alcano lineal o ramificado C₄₋₃₀, un cicloalcano C₄₋₂₀ o un anillo aromático C₄₋₂₀.

15 Preferiblemente R¹ y R², junto con el átomo de carbono está unidos o, forman un C₁₋₂ puenteado opcionalmente, opcionalmente sustituido, 5 ó 6 anillos saturados, insaturados o aromáticos asociados o R¹ y R² representan independientemente un grupo alquilo C₁₋₄.

20 En otros componentes preferidos de la fórmula (I), R¹ y R², junto con el átomo de carbono están unidos o forman un anillo asociado 6. Aún más preferiblemente R¹ y R², junto con el átomo de carbono están unidos o forman un anillo no aromático (es decir, un cicloalcano de vinilo). En compuestos particularmente preferidos el anillo formado por R¹ y R², junto con el átomo de carbono están unidos o no son sustituidos.

Ejemplos representativos de compuestos de vinilo que pueden estar presentes en el agente nucleante polimérico utilizado en el presente invento incluyen ciclohexano de vinilo, ciclopentano de vinilo, ciclohexano de vinil-2-metilo o una mezcla de los mismos. El ciclohexano de vinilo es un compuesto de vinilo particularmente preferido.

25 El polipropileno presente en las composiciones del invento puede ser preparado por mezclado o combinación simple (por ejemplo, mezclado por fusión, preferiblemente mezclado por extrusión), por polimerización de dos o más etapas o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes en una polimerización de una etapa. El mezclado puede, por ejemplo, ser realizado en un aparato de mezclado tradicional (por ejemplo, un extrusor). Los homopolímeros y los copolímeros de propileno (por ejemplo, copolímeros aleatorios) que pueden ser utilizados en este invento están disponibles comercialmente a partir de distintos suministradores, por ejemplo, 30 Borealis GMBH.

Alternativamente el propileno puede ser producido en una polimerización de múltiples etapas utilizando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metaloceno o preferiblemente un catalizador de Ziegler-Natta. En una polimerización de múltiples etapas preferida una polimerización en pasta o lodo en un reactor en bucle o en ciclo continuo va seguida por una polimerización en fase de gas en un reactor de fase de gas. Pueden utilizarse 35 catalizadores tradicionales, soportes/portadores, donadores de electrones, etc.

40 Se ha descrito un sistema de reactor en bucle – reactor en fase de gas en los documentos EP-A-0887379 y WO92/12182, cuyos contenidos han sido incorporados aquí a modo de referencia, y es comercializado por Borealis GMBH, Austria como un sistema de reactor BORSTAR. El polímero de propileno utilizado en el invento es así formado preferiblemente en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización en bucle de pasta seguida por una polimerización en fase de gas en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

Con respecto al proceso de pasta/fase de gas preferido antes mencionado, la siguiente información general puede ser proporcionada con respecto a las condiciones del proceso.

45 Una temperatura de desde 40° C hasta 110° C, preferiblemente de entre 60° C y 100° C, en particular de entre 80° C y 90° C es utilizada preferiblemente en la fase de pasta. La presión en la fase de pasta es preferiblemente del orden de desde 20 a 80 bares, preferiblemente de 30 a 60 bares, estando disponible la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización de pasta, que es realizada preferiblemente en un reactor en bucle, es transferido a un reactor de fase de gas subsiguiente, en el que la temperatura está preferiblemente dentro del intervalo de desde 50° C a 130° C, más preferiblemente desde 80° C a 100° C. La presión en el reactor de fase de gas es preferiblemente del orden de desde 5 a 50 bares, más preferiblemente de 15 a 35 50 bares, de nuevo con la opción disponible de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas antes. El tiempo de residencia en la reacción de pasta,

por ejemplo el reactor en bucle, puede ser del orden de desde 0,5 a 5 horas, por ejemplo de desde 0,5 a 2 horas. El tiempo de residencia en el reactor de fase de gas puede ser de desde 1 a 8 horas.

Las propiedades del polipropileno producido con el proceso antes esquematizado pueden ser ajustadas y controladas con las condiciones del proceso como es conocido por el experto en la técnica, por ejemplo por uno o más de los siguientes parámetros del proceso:

temperatura, suministro de hidrógeno, suministro de comonomero, suministro de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donantes externos y la división entre dos o más componentes del polímero.

Preferiblemente, el primer polímero del polipropileno del invento es producido en un reactor en bucle que funciona en ciclo continuo en el que el propileno (y el comonomero cuando es requerido) es polimerizado en la presencia de un catalizador de polimerización (por ejemplo, un catalizador de Ziegler Natta) y un agente de transferencia en cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

El segundo polímero puede ser formado a continuación en un reactor de fase de gas utilizando el mismo catalizador. Puede emplearse la prepolimerización como es bien conocido en la técnica. Se prefieren los catalizadores de Ziegler-Natta. La naturaleza del catalizador de Ziegler-Natta preferido está descrita en numerosas publicaciones anteriores, por ejemplo, en el documento US 5.234.879.

La formación de núcleos de los polímeros de propileno para utilizar en el invento puede ser llevada a cabo mediante técnicas tradicionales, por ejemplo, por mezclado. Más preferiblemente, sin embargo, cuando el agente nucleante es un polímero que contiene unidades de compuestos de vinilo, se consiguen polímeros de propileno nucleados modificando un catalizador de polimerización con compuestos de vinilo como se ha descrito aquí antes y utilizando el catalizador modificado para la polimerización de propileno, opcionalmente en la presencia de comonomeros. Los sistemas catalizadores y las condiciones de reacción adecuadas para la aplicación de este último método están descritos en el documento WO99/24501. Por ejemplo, los ejemplos 1 y 2 descritos en él describen un procedimiento específico que puede ser utilizado para preparar un polímero de propileno que comprende un agente nucleante polimérico para utilizar en las composiciones del presente invento.

Los polímeros de propileno resultantes comprenden de 0,01 a 1000 ppm en peso de agente nucleante polimérico. Las composiciones de polipropileno preferidas del invento comprenden de 0,1 a 100 ppm en peso de un agente nucleante polimérico, más preferiblemente de 0,5 a 50 ppm en peso de agente nucleante polimérico, aun más específicamente de 1 a 10 ppm en peso.

Las composiciones poliméricas del presente invento también pueden contener cualesquiera aditivos tradicionales (por ejemplo, proceso, estabilizantes de calor y luz, colorantes, agentes antiestáticos, antioxidantes, negro de humo, pigmentos, retardantes de llama, agentes espumantes, agentes de soplado, absorbedores de IR, por ejemplo, Sb y negro de humo, etc). Un agente de relleno también puede estar presente (por ejemplo, talco). Preferiblemente, la composición no contiene ningún agente nucleante no polimérico.

La composición de polipropileno es particularmente adecuada para utilizar en la fabricación de artículos mediante procesos de ISBM. Estos estiran el polímero a temperaturas por debajo del punto de fusión del polímero en una operación de moldeo por soplado y estirado y por ello impacta en la orientación biaxial. Esto mejora las propiedades físicas y ópticas del artículo. De hecho, los artículos producidos mediante ISBM de las composiciones de polipropileno descritas aquí antes tienen una transparencia sorprendentemente buena (es decir, baja nebulosidad). Además las composiciones de polipropileno también tienen ventanas de tratamiento mayores para la operación de moldeo por soplado y estirado comparadas con los copolímeros de polipropileno aleatorio monomodales. Como resultado, pueden prepararse artículos con baja nebulosidad mediante ISBM sin un control de temperatura muy preciso, y puede conseguirse un rendimiento mejorado.

En un proceso de ISBM típico, se forma inicialmente una preforma. En este proceso composiciones como las definidas anteriormente son calentadas para fundirlas para formar un polímero fundido fluido que es introducido por inyección en un molde. El molde de inyección tiene una cavidad y un pistón conjugado para conformar la preforma a la forma deseada, por ejemplo, una preforma con una parte de cuello roscada y una parte de cuerpo de botella. La preforma puede ser a continuación retirada del molde, enfriada y almacenada hasta que esté lista para ser conformada en un artículo o la preforma puede ser estirada y soplada de inmediato.

Así se han puesto en práctica generalmente dos tipos de procesos de ISBM. En el proceso de una sola etapa una preforma es moldeada por inyección, estirada y soplada antes de dejarla enfriar. En el proceso de dos etapas la preforma moldeada por inyección es dejada enfriar antes de que sea recalentada y estirada y soplada a un recipiente. Estos procesos son bien conocidos y los expertos en la técnica serían capaces de elegir las condiciones de proceso apropiadas. Idealmente, sin embargo, las temperaturas de estiramiento utilizadas están entre 110° C y 160° C, por ejemplo 130° C.

5 Durante la operación de estirado la composición de polipropileno es estirada tanto en el sentido de la máquina como en sentido transversal. El estirado puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica convencional utilizando cualesquiera dispositivos de estirado tradicionales que son bien conocidos para los expertos en la técnica. Preferiblemente, sin embargo, la composición de polipropileno es estirada utilizando una máquina de ISBM (por ejemplo, una máquina SIG Corpoplast LB01HR de una sola cavidad). El efecto de estirado en los sentidos de la máquina y transversal es para orientar biaxialmente la composición de polipropileno.

10 Para preparar la preforma para el moldeo por soplado y estirado, la preforma es calentada a la temperatura deseada. La preforma es a continuación colocada dentro de un molde conformado adecuadamente y un gas, tal como aire o nitrógeno, es inyectado en el volumen interno de la preforma a través de una boquilla cuando un vástago de empuje fuerza la composición de polipropileno a expandirse hacia fuera para llenar el molde. Esta es la operación de estirado y soplado del proceso en la que la ventana de tratamiento del material es crítica. Durante esta operación la composición de polipropileno resulta biaxialmente orientada lo que mejora las propiedades físicas y ópticas del artículo, especialmente su transparencia.

15 Preferiblemente la preforma es estirada al menos 2 veces, preferiblemente de 2 a 4 veces, de su longitud original (por ejemplo, en el sentido de la máquina). Esto puede alternativamente ser establecido como un coeficiente de estiramiento de al menos 1:2, es decir "1" representa la longitud original de la preforma y "2" indica que ha sido estirada a 2 veces esa longitud original. Las preformas preferidas del invento son estiradas en el sentido de la máquina en un coeficiente de estiramiento de al menos 1:2, más preferiblemente entre 1:2 y 1:4, por ejemplo entre 1:2,5 y 1:3,5.

20 Preferiblemente la preforma es estirada al menos 2 veces, preferiblemente de 2 a 4 veces, de su diámetro original (por ejemplo, en el sentido transversal). Esto puede alternativamente ser establecido como un coeficiente de estiramiento de al menos 1:2, es decir "1" representa la longitud original de la preforma y "2" indica que ha sido estirada a 2 veces esa longitud original. Las preformas preferidas del invento son estiradas en el sentido de la máquina en un coeficiente de estiramiento de al menos 1:2, más preferiblemente entre 1:2 y 1:4, por ejemplo entre 1:2,5 y 1:3,5.

25 El control de la temperatura del polímero durante la operación de estirado biaxial es crítico. Si la temperatura es demasiado elevada el polímero estirado incluirá áreas de polímero fundido, lo que reduce la orientación molecular, y mostrará variación en el grosor de la muestra. Si la temperatura es demasiado baja no será posible estirar biaxialmente el polímero sin que el polímero falle, por ejemplo, el vástago de estiramiento puede perforar la preforma. La ventana de tratamiento para cualquier polímero dado es el intervalo o margen de temperatura sobre el que el polímero puede ser estirado biaxialmente en la práctica.

30 En los Ejemplos descritos a continuación y para los intervalos de la ventana de tratamiento dados a continuación, la ventana de tratamiento para el estiramiento biaxial es medida por el moldeo por soplado y estirado de botellas de polipropileno de 300 ml en una máquina SIG Corpoplast LB01HR de una sola cavidad a partir de preformas de 17 g. Esta máquina está equipada con dos cajas calentadoras, que tienen cada una 5 lámparas IR (L1-L5), pero solo se ha utilizado una caja en la determinación de ventanas de tratamiento. L1 y L2 eran lámparas de 2.500 vatios y L3, L4 y L5 eran lámparas de 2.000 vatios. La relación de ajuste de las lámparas en la caja calentadora era L1/L2/L3/L4/L5 46/57/85/85/54. Todas las preformas fueron calentadas durante el mismo período de tiempo, sólo se cambió el calentamiento total. Las preformas fueron calentadas en dos períodos, HT1 y HT2. Entre HT1 y HT2 hay un tiempo de acondicionamiento, CT1. Después de HT2 y antes del estirado hay un tiempo de acondicionamiento, CT2. HT1, HT2, CT1 y CT2 fueron 15 segundos, 4,6 segundos, 13 segundos y 10 segundos respectivamente. Durante el calentamiento de las preformas, se proporcionó un enfriamiento superficial para impedir la fusión de la superficie. El enfriamiento fue llevado a cabo al 80% de la capacidad del ventilador. Adicionalmente la preforma se hizo girar sobre un mandril durante todo el calentamiento y el acondicionamiento a una velocidad de 100 rpm. Después de CT2, todas las botellas fueron sopladas en las mismas condiciones. La preforma fue llevada al molde de la botella y estirada en primer lugar a una velocidad de 1000 mm/s. La preforma fue estirada a 2,2 veces su longitud original en el sentido de la máquina y a 2,6 veces su diámetro original en el sentido transversal. Una presión de 6 bares durante 1,2 segundos fue utilizada a continuación para soplar la botella.

35 Para cada muestra, la energía de calentamiento total fue cambiada en pasos y las temperaturas resultantes de la preforma grabadas para encontrar la temperatura superior de la preforma y la temperatura inferior de la preforma a la que pueden ser sopladas las botellas sin fallos visibles. Este intervalo es definido como la ventana de tratamiento.

40 Los fallos visibles serán determinados fácilmente por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las temperaturas que son demasiado bajas para el estirado hacen que el vástago de estirado perfora la preforma. Las temperaturas que son demasiado elevadas para estiramiento hacen que el polímero se funda y conduzca a variaciones en el grosor de los artículos de soplado.

45 Las composiciones de polímero del invento exhiben una ventana de tratamiento razonable (medida como se ha descrito antes). Preferiblemente la ventana de tratamiento es de 5° C o más, aún más preferiblemente de 7° C o más. Aun más preferiblemente la ventana de tratamiento es de 5 - 10° C.

Además los artículos moldeados que resultan de los procesos de ISBM tienen excelentes propiedades mecánicas y ópticas. Pueden conseguirse valores de nebulosidad de menos del 10%, preferiblemente menores del 8%, más preferiblemente menores del 5%, por ejemplo, menores del 2% en artículos de ISBM que tienen un grosor de 0,5 mm. Más específicamente pueden conseguirse valores de nebulosidad del 0 al 10%, por ejemplo, del 1 al 8% en artículos de ISBM que tienen un grosor de 0,5 mm. Se ha considerado que la composición del polímero del invento, cuando es estirada biaxialmente da como resultado una superficie de orientación molecular más perfecta, lo que conduce a una claridad mejorada.

El módulo de tracción de artículos moldeados que resultan de los procesos de ISBM es preferiblemente mayor de 800 MPa, más preferiblemente mayor de 1000 MPa, aún más preferiblemente mayores de 1100 MPa. Por ejemplo el módulo de tracción del artículo moldeado que resulta es preferiblemente de 800 a 2000 MPa, por ejemplo de 850 a 1500 MPa.

La resistencia al impacto con muesca de Charpy (cuando es medida de acuerdo con la ISO 179 a 23° C como se ha descrito en los ejemplos) de artículos moldeados que resultan de los procesos de ISBM es preferiblemente al menos de 4,0 kJ/m², más preferiblemente al menos de 6,0 kJ/m². Por ejemplo, la resistencia al impacto con muesca de Charpy de artículos moldeados puede ser de 4 a 10 kJ/m², por ejemplo de 5 a 8 kJ/m².

Ejemplos representativos de artículos que pueden ser preparados utilizando las composiciones de polipropileno descritas anteriormente incluyen recipientes para utilizar en las industrias médica y alimenticia, por ejemplo recipientes para utilizar en la industria médica. Estos incluyen botellas, bolsas y cajas para utilizar en ambas industrias así como jeringuillas, pipetas, viales, ampollas, placas de petri, tubos de cultivo, tubos de ensayo y recipientes de residuos biopeligrosos para utilizar en la industria médica. Preferiblemente el artículo es para utilizar en la industria médica, por ejemplo, el artículo es una jeringuilla, pipeta, vial, ampolla, placa de petri, tubo de cultivo, tubo de ensayo, recipiente de residuos biopeligrosos, caja o botella. Preferiblemente el artículo es una botella para utilizar en la industria médica. Preferiblemente el artículo no es una película o lámina.

El invento será descrito a continuación con referencia a los ejemplos y figuras no limitativos. La fig. 1 muestra dónde se ha medido la nebulosidad en una botella soplada.

EJEMPLOS

Ensayos Analíticos

Los valores citados en la descripción/ejemplos son medidos de acuerdo con los ensayos siguientes:

- El caudal fundido (MFR) es determinado de acuerdo con la ISO 1133 y está indicado en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad de fusión del polímero. El MFR es determinado a 230° C para PP. La carga bajo la cual se determina el caudal fundido está indicada usualmente como un subíndice, por ejemplo MFR₂ es medido bajo una carga de 2,16 kg, MFR₅ es medido bajo una carga de 5 kg o MFR₂₁ es medido bajo una carga de 21,6 kg.

- La densidad es medida de acuerdo con la ISO 1183/D.

- El contenido de comonomero fue determinado de una forma conocida basada en mediciones FTIR calibradas con ¹³C NMR.

- El peso molecular medio Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el número del peso molecular medio y Mw es el peso molecular medio) son medidos por un método basado en la ISO 16014-4:2003. Un instrumento Waters 150 CV plus, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea fue utilizado con 3 x columnas HT6E Styragel de Waters (estireno-divinilbenzeno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140° C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de solución de muestra por análisis. El ajuste de columna fue calibrado utilizando normas de calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con estándares de poliestireno (PS) MWD estrecho 10 en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11600 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink fueron utilizadas para poliestireno, polietileno y polipropileno (K: 19 x 10⁻³ dl/g y un: 0,655 para PS, K: 39 x 10⁻³ dl/g y un: 0,725 para PE y K: 19 x 10⁻³ dl/g y un: 0,725 para PP). Todas la muestras fueron preparadas disolviendo de 0,5 a 3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140° C) de TCB estabilizado (igual que para la fase móvil) y manteniéndolas durante 2 horas a 140° C y durante otras 2 horas a 160° C con agitación ocasional antes del muestreo en el instrumento GPC.

- La fracción soluble de xileno (XS) fue determinada como sigue:

2,0 g de polímero fueron disueltos en 250 ml de p-xileno a 135° C bajo agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se le dejó asentarse durante 30 minutos a 25 ± 0,5° C. La solución fue filtrada con papel de filtrado en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml fue evaporada en el flujo de nitrógeno y el residuo fue secado bajo vacío a 90° C hasta

que se alcanzó el peso constante. La fracción soluble de xileno (porcentaje) puede entonces ser determinada como sigue:

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

5 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 isotacticidad del polímero fue tomada como la parte insoluble.

La solución procedente del segundo matraz de 100 ml fue tratada con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado fue filtrado y secado en una estufa u horno de vacío a 90° C. Esta solución puede ser empleada con el fin de determinar la parte amorfa del polímero (AM) utilizando la siguiente ecuación:

10
$$AM\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

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).

15 La temperatura de fusión (T_m), la temperatura de cristalización (T_c) y el grado de cristalinidad (X_c) fueron medidos de acuerdo con la ISO 11357. Las muestras fueron cortadas a partir de películas de 0,2 mm, moldeadas por compresión. Las mediciones fueron llevadas a cabo en las siguientes condiciones:

Etapa	Programa de Temperaturas	Tasa de Calentamiento/Enfriamiento ° C/min	Tiempo min
1 ^{er} calentamiento	20-225° C	10	
Isotérmica	225° C		5
Enfriamiento	225-20° C	-10	
Isotérmica	20		1
2° calentamiento	20-225° C	10	

Las T_m y X_c fueron determinadas a partir del segundo calentamiento. El grado de cristalinidad (X_c) fue calculado utilizando una entalpía de fusión de 100 % de PP igual a 209 J/g.

20 • Se midió la nebulosidad sobre placas moldeadas por inyección de acuerdo con ASTM D1003 en un grosor de 1 mm a menos que se indique de otro modo y sobre botellas moldeadas por inyección soplado y estirado de acuerdo con ASTM D1003 a un grosor de 0,5 mm a menos que se indique de otro modo.

• Se determinó la resistencia al impacto de Charpy de acuerdo con ISO 179-1:2000 en muestras con muesca o escotadura en V a 23° C (resistencia al impacto de Charpy (23° C)). Los especímenes de ensayo fueron preparados por moldeo por inyección como se ha descrito en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

25 • Se midió el módulo de tracción sobre un espécimen de acuerdo con ISO 3167 (Especímen de ensayo multipropósito, tipo A (moldeado inyectado) o B (fresado)) de acuerdo con ISO 527-2:1993. El módulo fue medido a una velocidad de 50 mm/min.

Materiales

Se emplearon las siguientes composiciones de polipropileno en los ejemplos:

	Componente (A)	Componente (B)	MFR ₂ (g/10 min)	C ₂ (% en moles)	Agente Nucleante
1	Copolímero aleatorio C ₃ /C ₂	Copolímero aleatorio C ₃ /C ₂	19	5,7	Polímero de VCH [#]
2	Homopolímero de PP	Copolímero C ₃ /C ₂	26	3,5	Polímero de VCH [#]

CE1*	Homopolímero de PP	Copolímero C ₃ /C ₂	18	3,5	Millad 3988
CE2*	Copolímero aleatorio C ₂ /C ₃		20	5,0	Millad 3988

* Ejemplo comparativo

Ciclohexano de vinilo

Producción de Composiciones de Polipropileno

Composiciones 1 y 2

- 5 Estas fueron preparadas de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO 99/24478, Ejemplo 8 utilizando un proceso de polimerización de múltiples etapas que comprende una prepolimerización, una polimerización en un reactor en bucle (polimerización de pasta), seguida por una polimerización final en un reactor de fase gaseosa. En el caso de composición 1, se suministro adicionalmente etileno al reactor en bucle durante la polimerización de pasta. Las condiciones de polimerización utilizadas están resumidas en la Tabla siguiente. El catalizador ZN utilizado está descrito en el documento US 5.234.879.

Composición CE1

Esta se preparó de acuerdo con el mismo proceso que las composiciones 1 y 2 pero sin utilizar VCH. Se añadieron 1700 ppm de Millad 3988 al final de la polimerización. Las condiciones de polimerización utilizadas están resumidas en la Tabla siguiente.

15 Composición CE2

Esta es un polímero de etileno propileno aleatorio disponible comercialmente que contiene 1700 ppm de Millad 3988.

	1	2	CE1	CE2
Al/D (mol/mol)	10	10	10	
Bucle/GPR Dividido en %	53/47	48/52	66/34	
<u>Bucle</u>				
Temperatura (°C)	80	85	85	
MFR2 (g/10 min)	21	26	10	
Contenido de etileno (% en peso)	2,5	0,0	0,0	
<u>GPR</u>				
Temperatura (°C)	85	85	85	
<u>Producto final</u>				
Contenido de etileno (% en peso)	3,8	2,3	2,3	3,3
MFR2 (g/10 min)	19	26	18	20
XS (%)	6,3	5,2	4,7	6,5
Tm (°C)	148	162	164	148
Tc (°C)	119	127	129	120

Ejemplo 1 - Moldeo por Inyección Soplado y Estirado de composiciones de polipropileno para formar botellas

Preformas de PPreX® con dimensión de cuello de 38/10 mm y un peso de 17 g fueron moldeadas por inyección en condiciones estándar para PP con un MFR₂ de 20.

- 20 Las botellas de polipropileno (300 ml) fueron moldeadas por soplado y estirado en una máquina SIG Corpoplast LB01HR de una sola cavidad a partir de las preformas. Esta máquina está equipada con dos cajas calentadoras, cada una con 5 lámparas de IR (L1-L5), pero solo se utilizó una caja en estos experimentos. La relación de ajuste de las

5 lámparas en la caja calentadora fue L1/L2/L3/L4/L5 46/57/85/85/54. Todas las preformas fueron calentadas durante el mismo período de tiempo, solo se cambió el calentamiento total. Las preformas fueron calentadas en dos períodos, HT1 y HT2. Entre HT1 y HT2 hay un tiempo de acondicionamiento, CT1. Después de HT2 y antes de estirar hay un tiempo de acondicionamiento, CT2. HT1, HT2, CT1 y CT2 fueron 15 segundos, 4,6 segundos, 13 segundos y 10 segundos respectivamente. Durante el calentamiento de las preformas, se proporcionó un enfriamiento superficial para impedir la fusión superficial. El enfriamiento fue llevado a cabo al 80% de la capacidad del ventilador. Adicionalmente la preforma fue hecha girar en un mandril durante el calentamiento y el enfriamiento a una velocidad de 100 rpm. Después de CT2, todas las botellas fueron sopladas en las mismas condiciones. La preforma fue llevada al molde de la botella y estirada en primer lugar a una velocidad de 1000 mm/s. La preforma fue estirada a 2,2 veces su longitud original en el sentido de la máquina y a 2,6 veces su diámetro original en sentido transversal. A continuación se utilizó una presión de 6 bares durante 1,2 segundos para soplar la botella hacia arriba.

10 Para cada muestra, la energía de calentamiento total fue cambiada en pasos y las temperaturas resultantes de la preforma fueron grabadas para encontrar la temperatura superior de la preforma y la temperatura inferior de la preforma a las que las botellas pueden ser sopladas sin fallos visibles (la ventana de tratamiento). Los resultados están mostrados en la siguiente tabla.

	1	2	CE1	CE2
Valor superior de Calentamiento (%)	64	78	85	68
Temperatura Superior (° C)	139	155	156	136
Valor inferior de Calentamiento (%)	56	68	69	62
Temperatura Inferior (° C)	132	150	151	133
Ventana de tratamiento (° C)	7	5	5	3

Para todas las muestras se analizó a continuación la nebulosidad en la parte superior de cada botella, como se ha mostrado en la fig. 1, de acuerdo con ASTM D1003. El grosor de la sección superior de las botellas (es decir donde se midió la nebulosidad) fue determinado también utilizando un micrómetro (forma de tornillo con calibre).

20 Con propósitos de comparación, también se determinaron placas de moldeo por inyección preparadas de cada una de las composiciones.

	1	2	CE1	CE2
Tc (° C)	119	127	129	120
Placas IM:				
Nebulosidad (%)	29	36	24	10
Grosor (mm)	1	1	1	1
Módulo de tracción (MPa)	885	1200	1280	1150
Impacto de Charpy (kJ/m ²)	7,6	5,3	6,2	6,0
Botellas ISBM:				
Ventana de tratamiento (° C)	7	5	5	3
Nebulosidad(%)	1,4	4,5	2,5	2,7
Grosor (mm)	0,5	0,62	0,52	0,33

Los resultados muestran que los artículos del presente invento tienen una baja nebulosidad (es decir alta transparencia). El artículo hecho por ISBM de composición 1 tiene una nebulosidad menor a un grosor de 0,5 mm que el artículo hecho por ISBM del ejemplo 2 comparativo a un grosor menor (0,33 mm).

25 Además los resultados muestran que la composición de polipropileno del invento tiene ventajosamente una ventana más amplia que el copolímero de polipropileno aleatorio. Esto facilita el ISBM. La ausencia de Millad en las botellas de acuerdo con el invento significa ventajosamente que pueden ser utilizadas en la industria médica.

REIVINDICACIONES

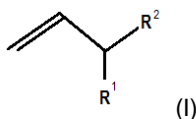
1.- Un artículo que comprende una composición de polipropileno orientada biaxialmente, en el que dicha composición comprende:

(i) un polipropileno multimodal (por ejemplo consistente de):

5 (A) al menos el 5% en peso de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y

(B) al menos el 5% en peso de un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonómero diferente al del componente (A); y

(ii) un agente nucleante polimérico en el que dicho agente nucleante polimérico es un homopolímero de un compuesto de vinilo de fórmula (I)



en el que R¹ y R², junto con el átomo de carbono están unidos o forman un sistema de anillo condensado opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo o anillo comprende de 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo 5 a 12 átomos de carbono) o R¹ y R² representan independientemente un alcano lineal o ramificado C₄₋₃₀, un cicloalcano C₄₋₂₀ o un anillo aromático C₄₋₂₀.

15 2.- Un artículo según la reivindicación 1 en el que al menos un 10% en peso del peso total de polipropileno deriva de cada polímero.

3.- Un artículo según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho copolímero o copolímeros son un copolímero aleatorio.

4.- Un artículo según la reivindicación 3, en el que dicho copolímero o copolímeros son un copolímero de etileno propileno.

20 5.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que el contenido de etileno de la composición es de 1 a 7% en moles.

6.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que el caudal fundido de la composición es de 5 a 30 g/10 min cuando es medido de acuerdo con la ISO 1133 a 230° C y a una carga de 2,16 Kg.

25 7.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho compuesto de vinilo es seleccionado de ciclohexano de vinilo, ciclopentano de vinilo, o 2-metil-vinil ciclohexano, o una mezcla de los mismos.

8.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que la cantidad de agente nucleante polimérico es de 0,1 a 100 ppm en peso, preferiblemente de 0,5 a 50 ppm en peso.

9.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición no comprende ningún agente nucleante no polimérico.

30 10.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho artículo tiene una nebulosidad menor de 10% medido sobre una botella moldeada por inyección soplado y estirado con un grosor de 0,5 mm.

11.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho polipropileno multimodal tiene una ventana de tratamiento de 5° C o más.

35 12.- Un artículo según cualquier reivindicación precedente, que es un contenedor es para utilizar en la industria médica o alimenticia (por ejemplo en la industria médica).

13.- Un proceso para producir un artículo según cualquier reivindicación precedente que comprende moldear por inyección soplado y estirado una composición de polipropileno, en el que dicha composición comprende:

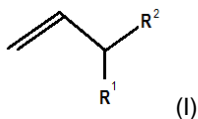
(i) un polipropileno multimodal que comprende:

(A) al menos el 5% en peso de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y

40 (B) al menos el 5% en peso de un copolímero de propileno;

y

(ii) un agente nucleante polimérico en el que dicho agente nucleante polimérico es un homopolímero de un compuesto de vinilo de fórmula (I)



5 en el que R¹ y R², junto con el átomo de carbono están unidos o forman un sistema de anillo condensado opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo comprende de 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo 5 a 12 átomos de carbono) o R¹ y R² representan independientemente un alcano lineal o ramificado C₄₋₃₀, un cicloalcano C₄₋₂₀ o un anillo aromático C₄₋₂₀.

14.- Un artículo según la reivindicación 1 en el que el componente (A) es un copolímero de propileno.

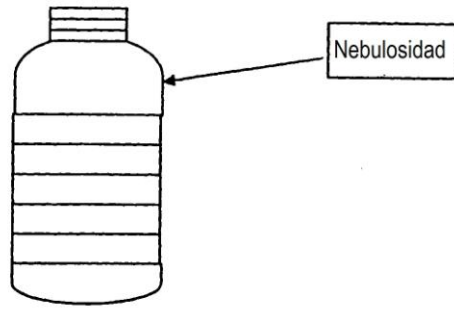


Figura 1