

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 793**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2008 E 08701161 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2121830**

54 Título: **Composición de resina basada en polipropileno y artículo moldeado de la misma**

30 Prioridad:

**19.01.2007 EP 07250230**

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

**26.02.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ØYSAED, HARRY;  
JOHANSEN, GEIR, MORTEN;  
JAASKELAINEN, PIRJO y  
WACHHOLDER, MAX**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 396 793 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 de resina basada en polipropileno y artículo moldeado de la misma

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a artículos moldeados que comprenden una composición de polipropileno, a procesos para preparar los artículos anteriormente mencionados y a la composición de polipropileno de por sí. Los artículos de particular interés en la presente invención son los que se usan en la industria alimentaria, por ejemplo, recipientes para alimentos.

10 Los polímeros de polipropileno presentan excelente resistencia térmica y resistencia química y, en forma moldeada, tienen propiedades mecánicas deseables tales como rigidez y resistencia a impactos. Por tanto, los polímeros de propileno constituyen una opción atractiva para la producción de artículos para su uso en la industria alimentaria, que con frecuencia se encuentran en contacto con líquidos calientes, experimentan esterilización y son transportados y almacenados antes de su uso.

15 Un problema bien conocido asociado a los artículos preparados a partir de polímeros de propileno (y otros termoplásticos), no obstante, es que generalmente no son estancos frente a gases. Por tanto, los artículos fabricados a partir de polipropileno permiten que el oxígeno penetre a través de sus paredes hasta el interior del recipiente y, al mismo tiempo, permiten el escape de cualquier gas (por ejemplo CO<sub>2</sub>) que rellena el interior del recipiente. Por tanto, los productos, en particular los productos alimentarios, presentes en los recipientes se pueden estropear.

20 Con el fin de mejorar las propiedades de barrera de los artículos preparados a partir de propileno, se puede proporcionar una capa de barrera sobre su superficie. Por ejemplo, se usa con frecuencia un revestimiento de plasma con óxidos de silicio (es decir compuestos de fórmula SiO<sub>x</sub>) para proporcionar dicha barrera. El comportamiento de dichas capas de barrera es, no obstante, altamente dependiente del modo en el que la capa de barrera se adhiera al artículo y, en el caso de artículos moldeados que comprenden composiciones de polipropileno, se ha descubierto que las capas de barrera con frecuencia no proporcionan la protección adecuada frente a la penetración de oxígeno al interior de los recipientes. Esto resulta problemático, especialmente para los contenedores que contienen productos alimentarios (por ejemplo, ketchup, zumo de frutas, jarabe, salsa).

25 Otro problema asociado con artículos preparados a partir de polímeros de propileno es que tienden a presentar una pobre transparencia, por ejemplo la turbidez puede adoptar un valor tan elevado como 15-20% o más para artículos moldeados que presentan un espesor de pared de 0,5 mm. Con frecuencia, esto resulta indeseable en los recipientes usados en la industria alimentaria en los que resulta generalmente preferido que el consumidor pueda ver el producto y especialmente la cantidad del mismo presente en el interior.

30 La turbidez es un problema que aparece de manera inherente en los artículos moldeados preparados a partir de polímeros semi-cristalinos tales como polipropileno. Los artículos preparados a partir de polipropileno dispersan la luz a partir de sus fases cristalinas (cristalitos y esferulitas) y también sobre la interfase entre las fases amorfa y cristalina. En polipropileno, el tamaño de las unidades cristalinas con frecuencia es suficientemente grande como para interferir con la luz visible y esta interferencia tiene como resultado turbidez. En el presente documento, turbidez es el flujo total de luz dispersada dentro del intervalo angular de 2,5 a 90° y normalizada al flujo total transmitido.

35 Se ha adoptado un número de estrategias para reducir la turbidez en los artículos moldeados fabricados a partir de polipropileno. Por ejemplo, la adición de un agente de nucleación conduce a un incremento de la cantidad del número de núcleos presentes durante la cristalización que tiene como resultado una disminución del tamaño de la esferulita. Cuando el tamaño de la esferulita alcanza un valor crítico, es decir, se hace más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, se mejora la transparencia.

40 Por tanto, se han usado diferentes agentes de nucleación para mejorar la transparencia en este caso, por ejemplo, ácido benzoico, benzoato de sodio, dibencilidensorbitol o sus derivados. No obstante, cuando las composiciones de polipropileno que contienen agentes de nucleación tales como sorbitol o derivados de sorbitol se calientan durante el proceso de moldeado, se pueden generar olores y estos permanecen en los productos finales. También puede tener lugar el lixiviado cuando estos artículos se rellenan con un líquido. Estos efectos resultan claramente indeseables en los artículos (por ejemplo, recipientes) que se usan en la industria alimentaria.

45 El documento WO2006/018777 describe un enfoque diferente. Describe un proceso que permite recipientes transparentes de polipropileno moldeados por soplado y estirado que comprende: (i) moldear una composición de polímero de propileno que comprende: (A) un homopolímero, un copolímero mini-aleatorio o un copolímero de propileno y al menos una olefina seleccionada entre etileno y  $\alpha$ -olefinas C<sub>4-10</sub> y (B) un absorbente de calor radiante, para generar una preforma y (ii) moldear por soplado y estirado. Los ejemplos del documento WO2006/018777 ilustran el uso de un copolímero aleatorio de propileno-etileno en el proceso y el modo en el que se puede reducir la turbidez a menos que 4%. No obstante, no se describe el revestimiento de los artículos resultantes con una capa de barrera.

5 Por tanto, existe necesidad de artículos de polipropileno alternativos para su uso en la industria alimentaria que presenten elevada transparencia (es decir, baja turbidez) así como también baja permeabilidad frente a oxígeno. Al mismo tiempo, las propiedades mecánicas de los artículos no se deberían verse comprometidas. Con el fin de permitir que los artículos puedan ser transportados, almacenados y manipulados sin daño alguno, de manera adicional deben presentar buena resistencia frente a impactos y determinada tenacidad.

10 De manera sorprendente, se ha descubierto que los artículos que presentan estas propiedades ventajosas se pueden preparar por medio de moldeado, especialmente moldeado por soplado y estirado mediante inyección (ISBM), de una composición de polipropileno que comprende un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub> (por ejemplo, 1-buteno). Posteriormente, estos artículos se pueden revestir (por ejemplo, revestimiento de plasma) con una barrera que limita, o evita, la permeabilidad de oxígeno a través de las paredes del artículo.

15 De este modo, visto desde un aspecto, la invención proporciona un artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno, en el que dicha composición comprende un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub> y un homopolímero de propileno y/o un segundo copolímero de propileno. Los artículos moldeados preferidos se encuentran revestidos, por ejemplo, con una capa de barrera. Se apreciará que el segundo copolímero de polipropileno es diferente del copolímero de propileno y la alfa olefina C<sub>4</sub>.

20 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la fabricación de un artículo como se ha descrito anteriormente que comprende moldear (por ejemplo moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por estirado, moldeo por compresión, rotomoldeo o ISBM) una composición de polipropileno que comprende un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub> (por ejemplo, 1-buteno) y un homopolímero de propileno y/o un segundo copolímero de propileno diferente. Otro proceso preferido comprende además revestir el artículo de moldeo, por ejemplo, con una capa de barrera.

Visto incluso desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una composición de polipropileno como se ha descrito anteriormente para la fabricación de un artículo por medio de moldeo (por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por estirado, moldeo por compresión, rotomoldeo o ISBM).

25 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de polipropileno que comprende un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub> (por ejemplo, 1-buteno) y un homopolímero de propileno y/o un segundo copolímero de propileno diferente.

30 Según se usa en el presente documento, se pretende que el "artículo moldeado" englobe artículos que se producen por medio de cualquier técnica de moldeo convencional, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por estirado, moldeo por compresión, rotomoldeo o moldeo por soplado y estirado mediante inyección. No se pretende que el término englobe artículos que se producen por medio de colada o extrusión. De este modo, no se pretende que el término incluya películas o láminas.

35 Preferentemente, el polipropileno presente en la composición de la invención es multimodal (por ejemplo, bimodal) con respecto al contenido de co-monómero. Se piensa que el uso de dicho polipropileno facilita el moldeo, especialmente por medio de procesos de ISBM. De manera más específica, se piensa que el uso del polipropileno multimodal aumenta la ventana de procesamiento de ISBM mientras que proporciona artículos finales con excelentes propiedades ópticas.

40 La multi-modalidad se logra por medio del uso de un copolímero de propileno y un homopolímero de propileno. De manera alternativa, pueden estar presentes dos copolímeros de propileno con diferente co-monómero. Las composiciones de polipropileno preferidas para su uso en la presente invención comprenden: (i) un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno y (ii) un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub> como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

45 Cuando se encuentran presentes dos copolímeros de propileno, la naturaleza del co-monómero usado en cada componente preferentemente será diferente y/o la cantidad de co-monómero usada en cada componente será diferente, por ejemplo, al menos difiere en 1% en moles, preferentemente al menos 2% en moles, más preferentemente al menos 3% en moles, incluso más preferentemente al menos 4% en moles. Esto proporciona multi-modalidad.

50 Tanto si el polipropileno comprende un copolímero de propileno como un homopolímero de propileno o dos copolímeros de propileno diferentes, es preferible que al menos 5% en peso, más preferentemente al menos 10% en peso, incluso más preferentemente al menos 20% en peso, por ejemplo, al menos 30% en peso del peso total del polipropileno proceda de cada polímero.

El polipropileno particularmente preferido para su uso en la invención comprende:

(i) al menos 5% en peso de un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno (por ejemplo, un copolímero de propileno y un co-monómero seleccionado entre etileno y/o alfa olefina C<sub>4-10</sub>); y

55 (ii) al menos 5% en peso de un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub>.

Preferentemente, el polipropileno comprende de 10 a 90% en peso de un polímero (i), preferentemente de 30 a 70% en peso, más preferentemente de 40 a 60% en peso y del modo más preferido de 45 a 55% en peso. Preferentemente, la composición también comprende de 10 a 90% en peso de polímero (ii), preferentemente de 30 a 70% en peso, más preferentemente de 40 a 60% en peso y del modo más preferido de 45 a 55% en peso.

- 5 Según se usa en el presente documento, se pretende que el término "homopolímero" englobe polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas que proceden de un solo monómero. Los homopolímeros, por ejemplo, pueden comprender al menos 99% en moles, preferentemente al menos 99,5% en moles, más preferentemente al menos 99,9% en moles de unidades repetidas que proceden de un solo monómero.

- 10 Según se usa en el presente documento, se pretende que el término "copolímero" englobe polímeros que comprenden unidades repetidas de dos, tres o cuatro monómeros, preferentemente dos. En los copolímeros típicos, al menos 1% en moles, preferentemente al menos 2% en moles, más preferentemente al menos 3% en moles, por ejemplo al menos 5% en moles de unidades repetidas procede de cada uno de al menos dos monómeros diferentes. Los copolímeros pueden comprender  $\alpha$ -olefinas que tienen 2 ó 4-10 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros apropiados incluyen etileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. Se prefieren etileno y but-1-eno, especialmente but-1-eno. La cantidad total de cualquier  $\alpha$ -olefina que es copolimerizada con propileno puede ser de hasta 50% en moles, más preferentemente de hasta 20% en moles, por ejemplo de hasta 10% en moles.

- 15 Los copolímeros presentes en el polipropileno de la invención pueden ser copolímeros de bloques y/o copolímeros aleatorios, pero preferentemente son copolímeros aleatorios. Por copolímero aleatorio se entiende en el presente documento que el co-monómero se encuentra distribuido principalmente de manera aleatoria a lo largo de la cadena polimérica. Se puede usar cualquier catalizador de polimerización de olefina conocido para preparar dichos polímeros, por ejemplo catalizadores de metaloceno o de Ziegler Natta. Los copolímeros aleatorios preferidos son los preparados usando catalizadores de Ziegler Natta. Se ha descubierto que dichos copolímeros aumentan la transparencia de los artículos finales moldeados (por ejemplo ISBM).

- 20 Preferentemente, el polímero (i) comprende hasta 5% en moles de co-monómero, más preferentemente hasta 4% en moles de co-monómero (por ejemplo de 0,5 a 3% en moles), por ejemplo de 1 a 5% en moles de but-1-eno. De manera ideal, el contenido de co-monómero del polímero (i) será mayor que 1% en peso. De manera ideal, el contenido de co-monómero del polímero (i) será menor que 10% en peso.

El MFR<sub>2</sub> del polímero (i) puede estar dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/10 min, preferentemente de 1 a 60 g/10 min, más preferentemente de 2 a 50 g/10 min, por ejemplo de 5 a 30 g/10 min.

- 30 El contenido de but-1-eno del polímero (ii) puede estar dentro del intervalo de 0,5 a 10% en moles, preferentemente de 2 a 8% en moles, y más preferentemente de 3 a 7% en moles. El polímero (ii) puede comprender únicamente co-monómero de but-1-eno. De manera alternativa, preferentemente el contenido total de co-monómero del polímero (ii) (es decir % en moles de todos los co-monómeros) se encuentra dentro del intervalo de 0,5 a 15% en moles, preferentemente de 2 a 10% en moles. De manera ideal, el contenido de co-monómero del polímero (i) será mayor que 1% en peso. De manera ideal, el contenido de co-monómero del polímero (i) será menor que 10% en peso.

35 El caso en el que los componentes (i) y (ii) son copoliméricos resulta preferido si el polímero (ii) presenta un contenido de co-monómero más elevado. De manera alternativa o adicional, el polímero (i) puede comprender un co-monómero diferente al polímero (ii). Por tanto, el polipropileno presente en las composiciones de la invención puede ser un terpolímero.

- 40 Se apreciará que en determinadas circunstancias será imposible medir las propiedades tanto del polímero (i) como del polímero (ii) directamente por ejemplo cuando se prepara un polímero en segundo lugar en un proceso de multi-etapa. La persona experta en la técnica será capaz de diseñar las propiedades de cada polímero a partir de las mediciones tomadas sobre el primer componente conformado y las propiedades totales de la composición polimérica.

- 45 De manera general, el polímero (ii) presenta un MFR<sub>2</sub> similar al del polímero (i), por ejemplo dentro de sus 5 g/10 min, preferentemente dentro de sus 3 g/10 min.

- 50 El contenido total de but-1-eno del polipropileno es preferentemente de al menos 1,5% en moles (por ejemplo, 2-7% en moles). El contenido de co-monómero total del polipropileno es preferentemente de 1 a 7% en moles, más preferentemente de al menos 1,5% en moles, por ejemplo de 2,0 a 6% en moles y del modo más preferido de 3 a 5% en moles. De manera ideal, el contenido de co-monómero de la composición polimérica será mayor que 1% en peso, preferentemente mayor que 1,5% en peso, especialmente mayor que 2% en peso. De manera ideal, el contenido de co-monómero de la composición polimérica será menor que 10% en peso.

- 55 El polipropileno de la presente invención preferentemente presenta un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/10 min, preferentemente de 1 a 60 g/10min, más preferentemente de 2 a 50 g/10 min, por ejemplo de 5 a 30 g/10 min, cuando se mide de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C y una carga de 2,16 kg.

Preferentemente, el polipropileno de la presente invención también es multimodal, por ejemplo, bimodal, con respecto a la distribución de peso molecular (MWD), es decir, su perfil de peso molecular no comprende un pico sencillo sino que comprende la combinación de dos o más picos (que pueden o no ser distinguibles) centrados alrededor de pesos moleculares medios diferentes como resultado del hecho de que el polímero comprende dos o más componentes producidos de forma separada. Se piensa que la naturaleza multimodal de la composición reivindicada permite mejoras en cuanto a las propiedades de procesado. Preferentemente, el MWD del polipropileno se encuentra dentro del intervalo de 1,5 a 10, más preferentemente de 2 a 7, incluso más preferentemente de 3 a 5, por ejemplo de 2 a 4.

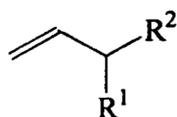
La fracción soluble en xileno del polipropileno puede variar de 0,1 a 20% en peso, preferentemente de 1 a 15% en peso. Preferentemente, la fracción soluble en xileno del polipropileno es menor que 10% en peso, más preferentemente menor que 7% en peso. El punto de fusión del polímero puede variar de 150 a 180 °C, preferentemente alrededor de 150 a 170 °C, por ejemplo de 155 a 165 °C. Preferentemente, el polímero es parcialmente cristalino, por ejemplo, presenta una cristalinidad del orden de 20 a 50%, por ejemplo de 25 a 40%.

Preferentemente, la composición de polipropileno para su uso en la invención comprende un agente de nucleación. Se puede usar cualquier agente de nucleación convencional, por ejemplo, un agente de nucleación no polimérico (por ejemplo, ácidos carboxílico aromático o alifático, fosfatos de metal aromáticos, derivados de sorbitol y talco) o un agente de nucleación polimérico. Agentes de nucleación no poliméricos apropiados incluyen compuestos de dibenciliden sorbitol (tales como dibenciliden sorbitol no sustituido (DBS), p-metilbenciliden sorbitol (MDBS), 1,3-O-2, 4,bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol (DMDBS) disponible en, por ejemplo, Milliken bajo el nombre comercial Millad 3988)), benzoato de sodio, talco, sales de metal de ésteres fosfóricos cíclicos (tales como 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio (de Asahi Denka Kogyo K.K., conocido como NA-11) y fosfatos de bis-fenol cíclicos (tales como NA-21, también disponibles en Asahi Denka)), sales de metal (tales como calcio) de ácido hexahidroftálico, y el compuesto insaturado de biciclo [2.2.1] hepten dicarboxilato de disodio, conocido como HPN-68 disponible en Milliken.

Más preferentemente, no obstante, la composición de polipropileno usada en la presente invención se somete a nucleación con un agente de nucleación polimérico, por ejemplo, un polímero procedente de vinil cicloalcanos y/o vinil alcanos. Los agentes de nucleación poliméricos presentan menos tendencia que los correspondientes agentes no poliméricos a lixiviar hasta la superficie de los artículos moldeados y ejercer un efecto potencial sobre el producto que los contiene.

Preferentemente, el agente de nucleación polimérico contiene unidades de compuesto de vinilo. Un agente de nucleación polimérico que contiene unidades de compuesto de vinilo puede ser un homopolímero de un compuesto de vinilo, un copolímero de compuesto de vinilo o un copolímero de un compuesto de vinilo y una  $\alpha$ -olefina. Los copolímeros pueden ser aleatorios o copolímeros de bloques. Las  $\alpha$ -olefinas que se pueden copolimerizar con el compuesto de vinilo pueden comprender de 2 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, etileno, propileno y but-1-eno). El propileno es particularmente preferido. La cantidad de cualquier  $\alpha$ -olefina que se puede copolimerizar con el compuesto vinílico puede ser de hasta 30% en moles, por ejemplo hasta 10% en moles.

Preferentemente, el agente de nucleación polimérico es un homopolímero de un compuesto vinílico. Agentes de nucleación poliméricos preferidos en las composiciones de la presente invención comprenden unidades de compuestos que proceden de un compuesto de vinilo de fórmula (I):



en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , junto con el átomo de carbono al que se encuentran unidos, forman un sistema de anillo condensado, sustituido de manera opcional o anillo aromático saturado o insaturado, 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  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan de manera independiente un alcano  $\text{C}_{4-30}$  lineal o ramificado, un cicloalcano  $\text{C}_{4-20}$  o un anillo aromático  $\text{C}_{4-20}$ .

Preferentemente,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , junto con el átomo de carbono al que se encuentran unidos, forman un anillo aromático insaturado, saturado de 5 ó 6 miembros, de manera opcional con un puente  $\text{C}_{1-2}$ , opcionalmente sustituido, o  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan de manera independiente un grupo alquilo  $\text{C}_{1-4}$ .

En otros compuestos preferidos de la fórmula (I),  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos, forman un sistema de 6 miembros. Incluso más preferentemente,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos, forman un anillo no aromático (es decir, cicloalcano de vinilo). En compuestos particularmente preferidos el anillo formado por  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos, es no sustituido.

Ejemplos representativos de compuestos de vinilo que pueden estar presentes en el agente de nucleación polimérico usado en la presente invención incluyen vinil ciclohexano, vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno o una de sus mezclas. Vinil ciclohexano es un compuesto de vinilo particularmente preferido. Preferentemente, el agente de nucleación no es un polímero que comprende unidades procedentes de 3-metil-1-buteno.

Preferentemente, la composición de polipropileno de la invención comprende un aditivo de re-calentamiento. Se puede usar cualquier aditivo de re-calentamiento opcional. Los aditivos de re-calentamiento preferidos son materiales que absorben la radiación infra-roja a través de un intervalo importante del espectro infra-rojo, por ejemplo a través del intervalo que varía de 700-25000 nm. Ejemplos representativos de aditivos de re-calentamiento incluyen negro de carbono, grafito, negro de gas, negro de horno de petróleo, negro de canal, negro de antraceno, negro de acetileno, negro térmico, negro de humo, negro vegetal, negro animal, derivados de antraquinona, Sb y sus mezclas. Preferentemente, el aditivo de re-calentamiento es Sb.

El aditivo de re-calentamiento puede estar presente en las composiciones de polipropileno descritas en el presente documento en cantidades de 1 a 1000 ppm en peso, más preferentemente de 1 a 100 ppm en peso, incluso más preferentemente de 5 a 40 ppm en peso.

La presencia del aditivo de re-calentamiento resulta ventajosa ya que mejora la tasa de transferencia de calor a la preforma de polímero que se forma durante los procesos de moldeado así como la distribución de calor dentro de la preforma. Esto, a su vez, permite un uso más eficaz de la entrada de calor, aumenta la velocidad de producción y da lugar a productos más homogéneos.

El polipropileno presente en las composiciones de la invención se puede preparar por medio de mezcla sencilla (por ejemplo, mezcla, preferentemente mezcla por extrusión), por medio de polimerización en dos o más etapas o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes en polimerización de una etapa. La mezcla, por ejemplo, se puede llevar a cabo en un aparato de mezcla convencional (por ejemplo, un dispositivo de extrusión).

De manera alternativa, el polipropileno se puede producir en una polimerización de multi-etapa usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metalloceno o preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta. En una polimerización de multi-etapa preferida, la polimerización en suspensión en un reactor de bucle es seguida de una polimerización en fase gas en un reactor de fase gas. Se pueden usar co-catalizadores convencionales, soportes/vehículos, donantes de electrones.

El sistema de reactor de bucle-reactor de fase gas se describe en el documento EP-A-0887379 y en el documento W092/12182, está comercializado por Borealis GmbH, Austria como sistema de reactor BORSTAR. El polímero de propileno usado en la invención se forma preferentemente de este modo en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización de bucle en suspensión seguida de una polimerización en fase gas en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

Con respecto al proceso de fase gas-suspensión preferido mencionado anteriormente, se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones de proceso.

Preferentemente, se usa una temperatura de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, en particular entre 80 °C y 90 °C, en la fase de suspensión. Preferentemente, la presión en la fase de suspensión se encuentra dentro del intervalo de 20 a 80 bar, preferentemente de 30 a 60 bar, con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar que el peso molecular siga estando disponible. El producto de reacción de la polimerización en suspensión, que preferentemente se lleva a cabo en un reactor de bucle, es transferido a un reactor de fase gas posterior, en el que preferentemente la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, más preferentemente de 80 °C a 100 °C. La presión en el reactor de fase gas se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 5 a 50 bar, más preferentemente de 15 a 35 bar, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular disponible. El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. El tiempo de residencia en la reacción de suspensión, por ejemplo en el reactor de bucle, puede encontrarse dentro del intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas. El tiempo de residencia en el reactor de fase gas puede ser de 1 a 8 horas.

Las propiedades del polipropileno producido con el proceso anteriormente mencionado se pueden ajustar y controlar por medio de las condiciones de proceso conocidas por la persona experta, por ejemplo por medio de uno o más de los siguientes parámetros de proceso: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de co-monómero, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donante externo y la fracción entre dos o más componentes del polímero.

Preferentemente, el primer polímero del polipropileno de la invención es producido en un reactor de bucle que opera de forma continua en el que el propileno (y el co-monómero cuando se requiere) es polimerizado en presencia de un catalizador de polimerización (por ejemplo, un catalizador de Ziegler-Natta) y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

El segundo polímero puede estar formado posteriormente en un reactor de fase gas usando el mismo catalizador. La pre-polimerización se puede emplear ya que es bien conocida en la técnica. Se prefieren catalizadores de Ziegler-Natta. La naturaleza del catalizador de Ziegler-Natta preferido se describe en numerosas publicaciones anteriores, por ejemplo en el documento US 5234879.

5 La nucleación de los polímeros de propileno para su uso en la invención se puede llevar a cabo por medio de técnicas convencionales, por ejemplo, mezcla. No obstante, más preferentemente, cuando el agente de nucleación es un polímero que contiene unidades de compuesto vinílico, los polímeros de propileno se preparan modificando un catalizador de polimerización con compuestos vinílicos como se ha descrito anteriormente y usando el catalizador modificado para la polimerización de propileno, de manera opcional en presencia de co-monómeros. Los sistemas de catalizador y las condiciones de reacción apropiadas para la aplicación en este último método se describen en el documento WO 99/24501. Por ejemplo, los ejemplos 1 y 2 descritos en el presente documento describen un procedimiento específico que se puede usar para preparar un polímero de propileno que comprende un agente de nucleación polimérico para su uso en las composiciones de la presente invención.

15 Preferentemente, los polímeros de propileno resultantes comprenden de 0,001 a 1000 ppm en peso de un agente de nucleación polimérico. Composiciones de polipropileno preferidas de la invención comprenden de 0,1 a 100 ppm de un agente de nucleación polimérico, más preferentemente de 0,5 a 50 ppm en peso de un agente de nucleación polimérico, incluso más preferentemente de 1 a 10 ppm en peso.

20 Se pueden añadir agentes de nucleación que no sean poliméricos a las composiciones para su uso en la invención en una cantidad de 0,01 por ciento a 10 por ciento en peso basado en el peso de la composición total. En la mayoría de las aplicaciones, no obstante, se requiere menos de aproximadamente 3,0 por ciento en peso (basado en el peso total de la composición). En algunas aplicaciones, dichos compuestos se pueden añadir en cantidades de 0,05 a 0,3% (basado en el peso de la composición total) para proporcionar características beneficiosas.

25 Las composiciones poliméricas de la presente invención también pueden contener cualesquiera aditivos adicionales (por ejemplo, estabilizadores de luz y calor de proceso, colorantes, agentes antiestáticos, negro de carbono, pigmentos, retardadores de llama, agentes espumantes, agentes de soplado). Una sustancia de relleno puede estar presente, por ejemplo talco. Preferentemente, la composición no contiene monoestearato de glicerol.

30 La composición de polipropileno es particularmente apropiada para su uso en la fabricación de artículos por medio de procesos de moldeo. Se pueden usar cualesquiera procesos de moldeo convencionales incluyendo moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por estirado, moldeo por compresión, rotomoldeo o ISBM. Preferentemente, no obstante, la composición de polipropileno usada es ISBM.

35 El moldeo por soplado y estirado por medio de inyección estira el polímero a temperaturas por debajo del punto de fusión del polímero en una etapa de moldeo por soplado y estirado y posteriormente afecta a la orientación biaxial. Esto mejora las propiedades físicas y ópticas del artículo. De hecho, los artículos preparados por medio de ISBM de las composiciones de polipropileno descritas anteriormente en el presente documento presentan, de manera sorprendente, buena transparencia (es decir, baja turbidez). Además, las composiciones de polipropileno también presentan ventanas más grandes para la etapa de moldeo por soplado y estirado en comparación con los copolímeros de polipropileno aleatorios unimodales. Como resultado de ello, se pueden preparar artículos con baja turbidez por medio de ISBM sin control de temperatura altamente preciso, y se puede conseguir un rendimiento mejorado.

40 De manera general, se llevan a la práctica dos tipos de proceso de ISBM. En el proceso de etapa sencilla se moldea por inyección una preforma y se somete a soplado antes de que se permita el enfriamiento. En un proceso de dos etapas, se deja enfriar la preformada moldeada por inyección antes del re-calentamiento y soplado para dar lugar a un recipiente. Estos procesos son bien conocidos y la persona experta en la técnica sería capaz de escoger las condiciones de proceso apropiadas. De manera ideal, no obstante, las temperaturas de estirado usadas se encuentran entre 110 °C y 160 °C, por ejemplo, 130 °C.

45 El control de la temperatura del polímero durante la etapa 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 cuanto al espesor de la muestra. Si la temperatura es demasiado baja no será posible estirar biaxialmente el polímero sin que se produzca fallo del mismo, por ejemplo, el rodillo de estirado puede perforar la preforma. La ventana de procesado para cualquier polímero es el intervalo de temperatura a lo largo del cual el polímero puede, en la práctica, ser soplado sin fallos apreciables. Los fallos apreciables serán determinados de forma sencilla por el experto en la técnica. Por ejemplo, las temperaturas que son demasiado bajas para el estirado provocan que el rodillo de estirado perfora la preforma. Las temperaturas que son demasiado elevadas para el estirado provocan que el polímero se funda y dé lugar a variaciones en el espesor de los artículos soplados. Las composiciones poliméricas de la invención exhiben una ventana de procesado razonable (medida como se ha descrito anteriormente en el presente documento). Preferentemente, al ventana de procesado es de 5 °C o más, incluso más preferentemente de 7 °C o más.

- Los artículos moldeados que proceden del procesado, especialmente del procesado de ISBM, presentan una suavidad superficial extraordinaria así como excelentes propiedades mecánicas y ópticas. De manera sorprendente, la superficie de los artículos moldeados es mucho más suave que los artículos moldeados que carecen de un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub>. Los artículos preferidos presentan una rugosidad superficial media, Ra de menos que 10 nm, preferentemente menos que 6 nm, especialmente menos que 2 nm, por ejemplo de 0,1 a 5 nm, medida de acuerdo con el método descrito en los ejemplos. Los artículos más preferidos presentan una rugosidad superficial máxima, Rt de menos que 150 nm, preferentemente menos que 100 nm, por ejemplo de 50 a 75 nm, medida de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.
- La provisión de dicha superficie suave resulta altamente ventajosa para el revestimiento posterior del artículo. Los revestimientos, por ejemplo, se adhieren de manera más fácil a las superficies suaves y, de este modo, es menos probable que se produzca el deslaminado posterior. De este modo, los artículos moldeados preferidos de la invención están revestidos. El revestimiento se puede llevar a cabo sobre el exterior y/o el interior del artículo moldeado. Los artículos particularmente preferidos están revestidos al menos sobre el interior.
- Un revestimiento preferido presente en los artículos moldeados de la presente invención comprende una capa de barrera, por ejemplo una capa de barrera que reduce la permeabilidad del artículo moldeado frente al oxígeno. Una capa de barrera particularmente preferida comprende óxidos de silicio, por ejemplo de fórmula SiO<sub>x</sub> en la que x es 1 ó 2.
- Los revestimientos de barrera, por ejemplo los revestimientos de SiO<sub>x</sub>, se pueden proporcionar sobre artículos moldeados de la invención por medio de cualquier procedimiento conocido en la técnica. Preferentemente, no obstante, el revestimiento de barrera se proporciona por medio de deposición de vapor químico, especialmente deposición de vapor químico mejorado con plasma, en particular deposición de vapor químico por impulso de plasma. De manera particularmente preferida, se proporciona el revestimiento de barrera por medio de deposición de vapor químico de un gas que contiene silicio tal como hexametildisiloxano, hexametildisilazina o sus mezclas.
- En un proceso particularmente preferido, se usa la deposición de vapor químico para proporcionar capas alternantes de capa de promotor de adhesión orgánico y capa de barrera inorgánica como se describe en el documento US2005/0118428. De manera particularmente preferida, se deposita una capa de promotor de adhesión orgánico sobre la superficie del artículo moldeado y posteriormente se deposita sobre la misma la capa de barrera inorgánica. De manera opcional, se pueden proporcionar capas alternantes posteriores. El gas que contiene silicio usado en el presente proceso puede ser, como se ha mencionado anteriormente, hexametildisiloxano, hexametildisilazina o sus mezclas. Los parámetros de proceso pueden estar controlados como se describe en el documento US2005/0118428 para permitir el promotor de adhesión orgánico o la capa de barrera inorgánica según se requiera.
- Los revestimientos presentes en los artículos moldeados de la invención presentan espesores dentro del intervalo de 1 a 400 nm, preferentemente de 5 a 200 nm, por ejemplo de 10 a 50 nm.
- Los artículos revestidos resultantes presentan propiedades de barrera mejoradas en comparación con los artículos moldeados no revestidos. Preferentemente, se reduce la permeabilidad frente a oxígeno en 20%, más preferentemente al menos 50%, por ejemplo al menos 85% por un revestimiento de 20 nm (por ejemplo SiO<sub>x</sub>).
- Los artículos revestidos particularmente preferidos de la invención (por ejemplo, botellas de 0,3 l formadas a partir de 17 g de una preforma como se ha descrito en los ejemplos) presentan una permeabilidad de oxígeno de menos que 0,05, incluso más preferentemente de menos que 0,03, por ejemplo de menos que 0,02 de O<sub>2</sub>/envase/día, como viene determinado por medio del método descrito en los ejemplos.
- De manera adicional, los artículos revestidos particularmente preferidos presentan mejores propiedades de barrera con respecto a CO<sub>2</sub> en comparación con los artículos no revestidos. Preferentemente, se reduce la permeabilidad frente a CO<sub>2</sub> en al menos 20%, más preferentemente en al menos 50%, por ejemplo al menos 80% por medio de un revestimiento de 20 nm (por ejemplo, un revestimiento de SiO<sub>x</sub>).
- Además, como se ha mencionado anteriormente, los artículos moldeados que proceden del moldeo de la composición de polipropileno descrita anteriormente en el presente documento, especialmente por medio de ISBM, presentan excelentes propiedades ópticas y mecánicas. Se pueden conseguir valores de turbidez de menos que 10% ,preferentemente menos que 8%, más preferentemente menos que 5%, por ejemplo menos que 2%, sobre los artículos moldeados, por ejemplo ISBM, que tienen un espesor de 0,6 mm. Se contempla que la composición polimérica de la invención, cuando se estira biaxialmente, da como resultado una superficie de orientación molecular más perfecta que conduce a una mayor transparencia.
- El módulo de tracción de los artículos moldeados que proceden del moldeo, por ejemplo, procesos de moldeo por inyección, es preferentemente de más que 800 MPa, más preferentemente de más que 1000 MPa, incluso más preferentemente de más que 1100 MPa.
- La resistencia a la Carga Superior de los artículos moldeados que proceden de procesos de moldeo, por ejemplo de ISBM, es preferentemente de al menos 110 N, más preferentemente de al menos 120 N.

Ejemplos representativos de artículos que se pueden preparar usando las composiciones de polipropileno descritas anteriormente en el presente documento incluyen envases de paredes finas, recubrimientos y cierres. Un ejemplo de envase con paredes finas es un recipiente (por ejemplo, una botella). Los recipientes (por ejemplo, botellas) se pueden usar en cualquier aplicación (por ejemplo, tal como recipientes para alimentos, químicos o pinturas), pero los que resultan particularmente apropiados para su uso en la industria alimentaria son particularmente preferidos.

Recipientes particularmente preferidos son los que se usan para aplicaciones de llenado en caliente. En el presente proceso, se calienta (por ejemplo a temperaturas entre 70 y 140 °C) el producto alimentario (por ejemplo, ketchup, sopa, salsa, zumo de frutas) y posteriormente se introduce en el recipiente.

A continuación, se describe la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

## 10 Ejemplos

### Análisis técnico

Se miden los valores citados en la memoria descriptiva/ejemplos de acuerdo con lo siguientes ensayos:

- Se midió la tasa de masa fundida (MRF2) de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C y una carga de 2,16 kg.
- Se mide la densidad de acuerdo con ISO 1183/D.
- Se determinó el contenido de co-monómero de manera conocida basada en las mediciones de FTIR calibrado con RMN<sup>13</sup>C.
- El peso molecular medio expresado en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD= Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular medio expresado en número y Mw es el peso molecular medio expresado en peso) se mide por medio del método basado en ISO 16014-4:2003. Su uso un instrumento Waters 150CV plus, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con columnas de estiragel 3 x HT6E de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-D terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de disolución de muestra por análisis. Se calibró el conjunto de columna usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha 10 dentro del intervalo de 1,05 kg/mol hasta 11600 kg/mol. Se usaron constantes de Mark Houwink para poliestireno y polietileno (K: 19 x 10<sup>-3</sup> dL/g y a: 0,655 para PS, y K: 19 x 10<sup>-3</sup> dL/g y a: 0,725 para PP). Se prepararon todas las muestras disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 2 horas a 140 °C y durante otras dos horas a 160 °C con agitación ocasional antes de introducir las muestras en el interior del instrumento de GPC.
- Se determinó la fracción soluble en xileno (XS) como se muestra a continuación: se disolvieron 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Transcurridos ± 30 minutos, se dejó enfriar la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se dejó sedimentar durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. Se filtró la disolución con papel de filtro en el interior de dos matraces de 100 ml. Se evaporó la disolución desde el primer recipiente de 100 ml en flujo de nitrógeno y se secó a vacío el residuo a 90 °C hasta que se alcanzó peso constante. Posteriormente, se puede determinar la fracción soluble de xileno (por ciento) como se muestra a continuación:

$$\% \text{ de XS} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

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

Se trató la disolución del segundo matraz de 100 ml con 200 ml de acetona bajo agitación intensa. Se filtró y se secó el precipitado en un horno de vacío a 90 °C. Se puede emplear la presente disolución con el fin de determinar la parte amorfa del polímero (AM) usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de AM} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

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

- Se miden la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) de acuerdo con ISO 11357. Se cortaron las muestras a partir de películas moldeadas por compresión de 0,2 mm. Se llevaron a cabo las mediciones en las siguientes condiciones:

Etapa	Programa de temperatura	Tasa de calentamiento/ enfriamiento °C/min	Tiempo min
1er calentamiento	20-225 °C	10	
Isoterma	225 °C		5
Enfriamiento	225-20 °C	-10	
Isoterma	20		1
2º calentamiento	20-225 °C	10	

Se determinaron  $T_m$  y  $X_c$  a partir del segundo calentamiento. Se calculó el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) usando una entalpía de fusión de PP de 100% igual a 209 J/g.

- 5 Se midió la ventana de procesado para estiramiento biaxial por medio de moldeo por soplado y estirado de botellas de polipropileno de 300 ml en una máquina de LB01HR de Corpoplast SIG de una cavidad de pre-formas de 17 g. Esta máquina se encuentra equipada con dos cajas de dispositivo de calentamiento, que presentaban cada una 5 lámparas de IR (L1-L5), pero únicamente se usó una caja en la determinación de las ventanas de procesado. L1 y L2 fueron lámparas de 2500 vatios y L3, L4 y L5 fueron de 2000 vatios. La proporción de ajuste de las lámparas en la caja del dispositivo de calentamiento fue de L1/L2/L3/L4/L5 46/57/85/85/54. Se calentaron todas las preformas durante el mismo período de tiempo, modificando únicamente el calentamiento total.
- 10
- 15 Se calentaron las preformas en dos períodos, HT1 y HT2. Entre HT1 y HT2 existe un tiempo de acondicionamiento, CT1. Tras HT2 y antes del estireno existe un tiempo de acondicionamiento, CT2. HT1, HT2, CT1 y CT2 fueron de 15 segundos, 4,6 segundos, 13 segundos y 10 segundos, respectivamente. Durante el calentamiento de las preformas, se proporcionó enfriamiento superficial para evitar la fusión de la superficie. El enfriamiento se llevó a cabo a 80% de la capacidad del ventilador. De manera adicional, se hizo rotar la preforma sobre un mandril durante todo el calentamiento y el acondicionado a una velocidad de 100 rpm. Tras CT2, se soplaron las botellas bajo las mismas condiciones. Se introdujo la preforma en el molde de botella y en primer lugar se estiró a una velocidad de 1000 mm/s. A continuación se usó una presión de 6 bares durante 1,2 segundos para soplar la botella.
- 20
- 25 Para cada muestra, se modificó la energía de calentamiento total en etapas y se registraron las temperaturas de pre-forma resultantes para encontrar la temperatura de pre-forma superior y la temperatura de pre-forma inferior, en las cuales las botellas se pudieron soplar sin fallos apreciables. Este intervalo queda definido como ventana de procesado.
- 30
  - Se midió la transparencia sobre placas moldeadas por inyección de acuerdo con ASTM D1003 a un espesor de 1 mm a menos que se indicara lo contrario y sobre botellas moldeadas por soplado y estirado (sin revestimiento) de acuerdo con ASTM D1003 a un espesor de 0,6 mm a menos que se indicara lo contrario.
  - Se midió el módulo de tracción de una muestra de ensayo de acuerdo con ISO 3167 (muestra de ensayo de multi-finalidad, tipo A (moldeada por inyección)) de acuerdo con ISO 527-2:1993. Se midió el módulo a una velocidad de 1 mm/min, temperatura de 23 °C.
- 35
  - Se midió la carga superior por medio de un ensayo de compresión. Se usó el presente ensayo para medir la rigidez de botellas moldeadas por soplado y estirado mediante inyección de 300 ml (sin revestir) preparadas a partir de una preforma de 17 g sin tapa. Se adoptó el método de ensayo estándar de ASTM 2659-95 sobre una máquina de tracción de Zwick que operaba a una velocidad de 10 mm/min.
  - Se midió la adhesión por medio de un ensayo de pelado con cinta e inspección visual.
- 40
  - Se midió la deformación plástica llenando las botellas revestidas con 0,3 l de líquido carbonatado con un contenido de CO<sub>2</sub> de 4% y cerrando con una tapa de plástico. A continuación se almacenaron inicialmente las botellas llenas a temperatura ambiente durante 24 horas, seguido de 24 horas a 38 °C.

Posteriormente, se introdujo una presión interna de hasta 5 bar en la botella, dando lugar a una botella estirada más que 4,5% y posiblemente a deformación plástica. A continuación, se examinó la capa de revestimiento para evaluar la separación de la superficie de la botella y la aparición de fisuras.

- 5                   • Se midió la permeabilidad frente a oxígeno de acuerdo con ASTM D3985 sobre botellas de 0,3 l en un instrumento Mocon-Oxtran. Las botellas presentaron una atmósfera de N<sub>2</sub> interior y se mantuvieron a 23 °C y humedad relativa de 50% (atmósfera exterior). Se soldó una tapa de aluminio sobre las mismas.
- 10                  • Se determinó la rugosidad superficial usando un microscopio holográfico digital (DHM) sobre un microscopio de reflexión con un objetivo de x50, apertura numérica de 0,75, distancia de trabajo de 0,38 mm, resolución lateral < 0,775 μm, profundidad de foco de 0,52 μm, campo de visión de 110 μm, diodo láser VCEL con fuente de luz (682,5 nm). Ra (nm) es la rugosidad media definida como el valor medio de los valores absolutos. Rt (nm) es la rugosidad máxima definida como el pico más elevado con respecto al valor del pico. Se determinaron los valores por defecto en la superficie y por tanto representan la parte más rugosa de la superficie.
- 15

**Material**

Se emplearon las siguientes composiciones de polipropileno en los ejemplos:

	Componente (A)	Componente (B)	MFR <sub>2</sub> (g/10 mins)	Contenido de co-monómero (% en moles)
1	copolímero aleatorio C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> 1,6% en moles)	copolímero aleatorio C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> 6,8% en moles)	23	C <sub>4</sub> (4)
CE1	homopolímero PP	copolímero aleatorio C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> 6,6% en moles)	26	C <sub>2</sub> (3,3)
CE2	Copolímero C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> aleatorio comercial unimodal		20	C <sub>2</sub> (4,8)

CE - Ejemplo Comparativo

- 20 Se sometieron a nucleación la Composición 1 y CE2 con 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol (DMDBS) de 1700 ppm. Se sometió a nucleación CE1 con un polímero de VCH (vinil ciclohexano).

**Producción de las Composiciones de Polipropileno**

Composición 1 y Ejemplo Comparativo 1

- 25 Se prepararon estas de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO 99/24478, Ejemplo 8 usando un proceso de polimerización de multi-etapa que comprendía una pre-polimerización, una polimerización en un reactor de bucle (polimerización en suspensión) seguida de una polimerización final en un reactor de fase gas. De manera adicional, se suministró el co-monómero al reactor de bucle y/o reactor en fase gas durante la polimerización. Las condiciones de polimerización usadas se recogen en la Tabla siguiente. El catalizador ZN usado se describe en el documento de Estados Unidos 5.234.879 a una temperatura de 135 °C. Se puso en contacto el catalizador con un co-catalizador (trietilaluminio, TEAL) y un donante externo (donante D, dicitlopentadienil dimetoxisilano) con una proporción de Al/Ti de 200 y una proporción de Al/D de 10, para dar lugar al sistema de catalizador.
- 30

- 35 Se alimentaron el sistema de catalizador y el propileno en el interior del reactor de polimerización que se operó a 30 °C. Se usó el catalizador pre-polimerizado en los posteriores reactores de polimerización. Se alimentaron propileno, hidrógeno, el catalizador polimerizado y de manera opcional etileno o 1-buteno en el interior del reactor de bucle que se operó como reactor de volumen a las temperaturas que se indican en la Tabla siguiente y a una presión de 55 bar.

Posteriormente, se alimentó la corriente de suspensión polimérica desde el reactor de bucle al interior del reactor en fase gas que se operó a las temperaturas indicadas en la Tabla siguiente y a una presión de 20 bar. Se alimentaron propileno, etileno o 1-buteno en el interior del reactor en fase gas para controlar las propiedades deseadas del polímero final.

	1	CE1	CE2
Al/D (mol/mol)	10	10	
% de fracción Bucle/GPR	56/44	48/52	
Bucle			
Temperatura (°C)	85	85	
MFR2 (g/10 min)	20	26	
Contenido de co-monómero (% en moles)	1,6 (C <sub>4</sub> )	0,0	
GPR			
Temperatura (°C)	85	85	
Producto final			
Contenido de co-monómero (% en moles)	4,0 (C <sub>4</sub> )	3,3 (C <sub>2</sub> )	4,8 (C <sub>2</sub> )
MFR2 (g/10 min)	23	26	20
XS (%)	2,1	5,2	6,5
T <sub>m</sub> (°C)	158	162	148
T <sub>c</sub> (°C)	126	127	120

## Ejemplo Comparativo 2

Este es un polímero de etileno y propileno aleatorio disponible comercialmente que contiene 1700 ppm de Millad 3988. Las propiedades de este polímero se muestran en la Tabla anterior.

### 5 Moldeo por soplado y estirado por medio de inyección de composiciones de polipropileno para formar botellas

Se moldearon por inyección pre-formas de PPreX® con una dimensión de cuellos de 38/10 mm y un peso de 17 g en condiciones estándar para PP que tenía un MFR<sub>2</sub> de 20.

Se moldearon por soplado y estirado botellas de polipropileno (300 ml) en una máquina SIG Corpoplast LB01H de una cavidad a partir de las pre-formas. Esta máquina está equipada con dos cajas de dispositivo de calentamiento, que tienen cada una 5 lámparas de IR (L1-L5), pero únicamente se usó una caja en estos experimentos. L1 y L2 fueron lámparas de 2500 vatios y L3, L4 y L5 fueron de 2000 vatios. La proporción de ajuste de las lámparas en la caja del dispositivo de calentamiento fue L1/L2/L3/L4/L5 46/57/85/85/54. Se calentaron todas las preformas durante el mismo período de tiempo, únicamente se modificó el calentamiento total. Se calentaron las preformas en dos períodos, HT1 y HT2. Entre HT1 y HT2 hay un tiempo de acondicionamiento, CT1. Tras 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 enfriamiento a la superficie para evitar la fusión de la misma. El enfriamiento se llevó a cabo a 80% de la capacidad del ventilador. De manera adicional, se hizo rotar la preforma sobre un mandril durante todo el calentamiento y el acondicionamiento a una velocidad de 100 rpm. Tras CT2, se soplaron todas las botellas bajo las mismas condiciones. La preforma se introdujo en el interior del molde de botella y en primer lugar se estiró a una velocidad de 1000 mm/s. Posteriormente, se usó una presión de 6 bares durante 1,2 segundos para soplar la botella.

Para cada muestra, se modificó la energía de calentamiento total en etapas y se registraron las temperaturas de preforma resultantes para encontrar la temperatura de preforma superior y la temperatura de preforma inferior, a las cuales las botellas se soplaron sin fallos apreciables (ventana de procesado). Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

	1	CE1	CE2
Valor de calentamiento superior (%)	76	78	68
Temperatura superior (°C)	148	155	137
Valor de calentamiento inferior (%)	66	68	62
Temperatura inferior (°C)	144	150	134
Ventana de procesado (°C)	4	5	3

- 5 Para todas las muestras, se determinó la resistencia de carga superior y la rugosidad superficial para cada botella. También se analizó la turbidez en la parte superior de cada botella, como se muestra en la figura 1, de acuerdo con ASTM D1003. Se determinó también el espesor de la sección superior de las botellas (es decir, en la cual se midió la turbidez) usando un micrómetro (forma de rosca con indicador). A modo de comparación, también se determinó la turbidez de las placas moldeadas por inyección preparadas a partir de cada una de las composiciones. Los resultados también se muestran en la Tabla siguiente.

	1	CE1	CE2
Tc (°C)	126	127	120
Tm (°C)	158	162	
Placas IM:			
Turbidez (%)	24	36	10
Espesor (mm)	1	1	1
Módulo de tracción (MPa)	1430	1200	1150
Botellas ISBM:			
Ventana de procesado (°C)	4	5	3
Turbidez (%)	1,5	4,5	2,7
Espesor (mm)	0,58	0,62	0,33
Carga superior (N)	132	101	110
<u>Rugosidad superficial</u>			
Ra (mm)	3,7		11,6
Rt (nm)	67		172

- 10 Los resultados muestran que los artículos de la presente invención presentan una baja turbidez (es decir, elevada transparencia). El artículo preparado por medio de ISBM de la composición 1 presenta un turbidez menor, a un espesor de 0,58 mm, que el artículo preparado por medio de ISBM del ejemplo comparativo 2, a un espesor menor (0,33 mm).
- 15 Además, los resultados muestran que la composición de polipropileno de la invención, de manera ventajosa, da lugar a artículos que tienen superficie suave. La Figura 2 muestra fotografías SEM (ampliación de 3500 veces) de la superficie interior de las botellas fabricadas a partir de cada una de las composiciones. La botella preparada a partir de la composición 1 es altamente uniforme, lo que facilita el revestimiento.

#### Ensayos de revestimiento

- 20 Se revistieron internamente botellas de 0,3 l (preparadas como se ha comentado anteriormente) con SiO<sub>x</sub> de acuerdo con el procedimiento descrito en la realización 4 del documento US2005/0118428. Se tomaron fotografías SEM (ampliación de 5000 veces) del interior de cada una de las botellas revestidas y se muestran en la Figura 3.

También se sometió a ensayo la adhesión de los revestimiento resultantes a las botellas de PP y se encontró que en todos los casos era excelente (es decir, no tuvo lugar el deslaminado).

Posteriormente, se sometió a ensayo la permeabilidad frente a oxígeno de los artículos revestidos y los resultados se muestran en la Tabla siguiente.

Composición de la botella	Permeabilidad frente a oxígeno (ml de O <sub>2</sub> /envase/día @ 23 °C, 0,21 bar de O <sub>2</sub> )
1	0,015
CE1	0,09
CE2	0,14
CE2 no revestido	> 1,4

5

La Figura 3 muestra que el revestimiento formado sobre la botella preparada a partir de la composición de la invención es uniforme mientras que los revestimientos formados sobre las botellas preparadas a partir de las composiciones comparativas son no uniformes.

10

El ensayo de permeabilidad muestra que los artículos de la presente invención tienen de 6 a 10 veces menos permeabilidad frente a oxígeno que los ejemplos comparativos. Se piensa que esto es debido a la adhesión mejorada del revestimiento a la botella que procede de una suavidad mejorada de la superficie de la botella procedente de su fabricación a partir de las composiciones de polipropileno que comprenden un polímero de polipropileno y un alfa olefina C<sub>4</sub>.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un artículo moldeado por soplado y estirado por medio de inyección que comprende una composición de polipropileno, en el que dicha composición comprende:
- 5 (I) un copolímero de propileno y una alfa olefina C<sub>4</sub> que tiene más que 1% en peso a menos que 10% en peso de dicha alfa olefina C<sub>4</sub>; y
- (II) un segundo copolímero de propileno que es un copolímero de propileno y etileno o propileno y 1-buteno que tiene más que 1% en peso a menos que 10% en peso de un co-monómero y, cuando el componente (II) es un copolímero de propileno y 1-buteno, el contenido de co-monómero del componente (II) difiere en al menos 1% en moles del componente (I).
- 10 2. Un artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que el contenido total de 1-buteno de la composición es de al menos 1,5% en moles.
3. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho copolímero(s) es un copolímero aleatorio.
4. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que dicha composición de polipropileno tiene un MFR<sub>2</sub> de 5-30 g/10 min (ISO 1133 a 230 °C) y/o una fracción soluble de xileno a 135 °C de acuerdo con método descrito anteriormente en el presente documento de 0,1 a 20% en peso.
- 15 5. El artículo de cualquier reivindicación anterior, en el que dicha composición además comprende un agente de nucleación, preferentemente un agente de nucleación polimérico.
6. El artículo de cualquier reivindicación anterior, que comprende un aditivo de re-calentamiento.
7. El artículo de cualquier reivindicación anterior que presenta una turbidez de menos que 10% medida sobre botellas moldeadas por soplado y estirado por medio de inyección que presentan un espesor de 0,6 mm (ASTM D1003).
- 20 8. El artículo de cualquier reivindicación anterior que tiene una rugosidad superficial media, Ra de menos que 10 nm, preferentemente de menos que 2 nm.
9. El artículo de cualquier reivindicación anterior que está revestido, por ejemplo, revestido con plasma.
- 25 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicho artículo revestido presenta una permeabilidad frente a oxígeno de menos que 0,05 ml de O<sub>2</sub>/envase/d.
11. El artículo de cualquier reivindicación anterior que es un envase de paredes finas, por ejemplo, una botella, una tapa o un cierre.

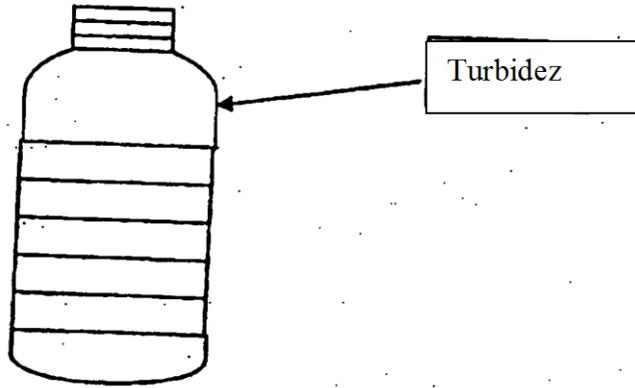


Figura 1

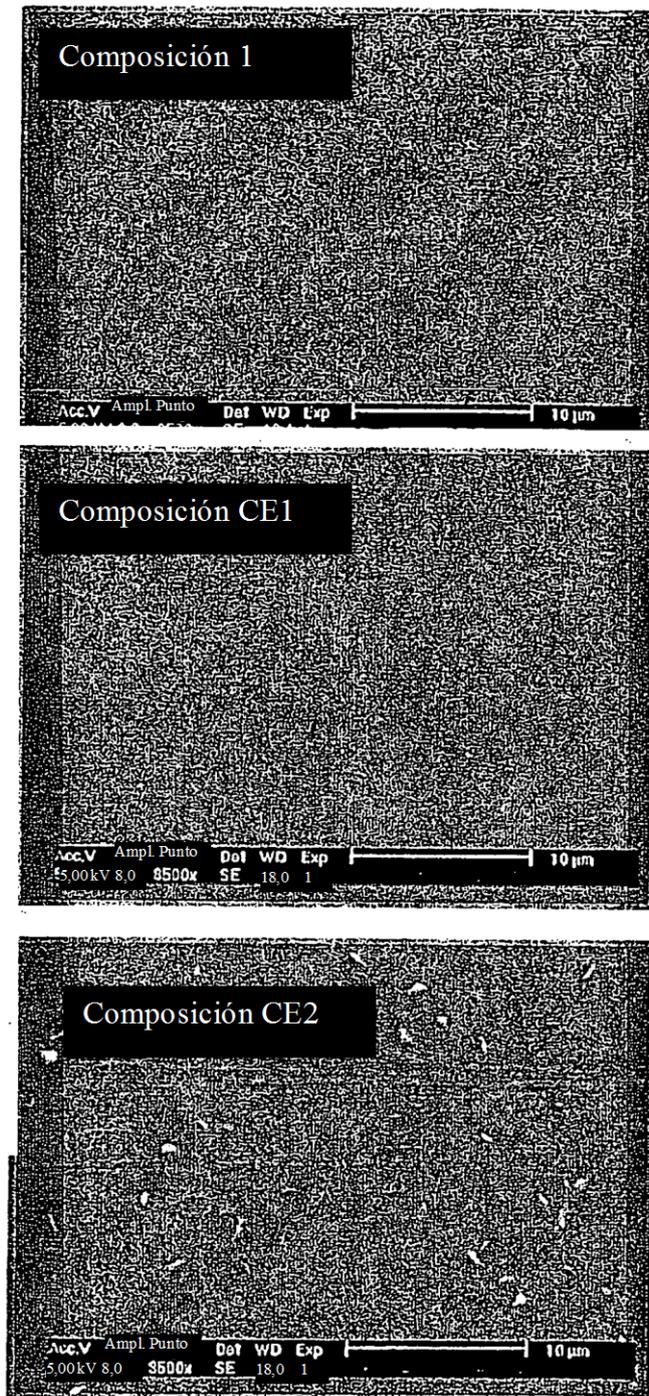


Figura 2

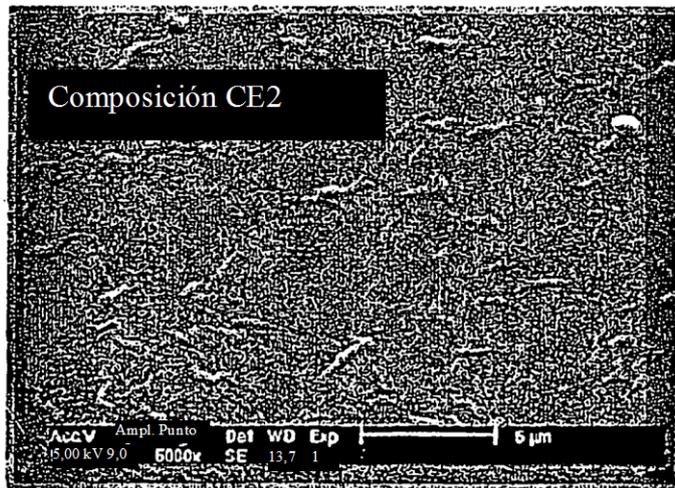
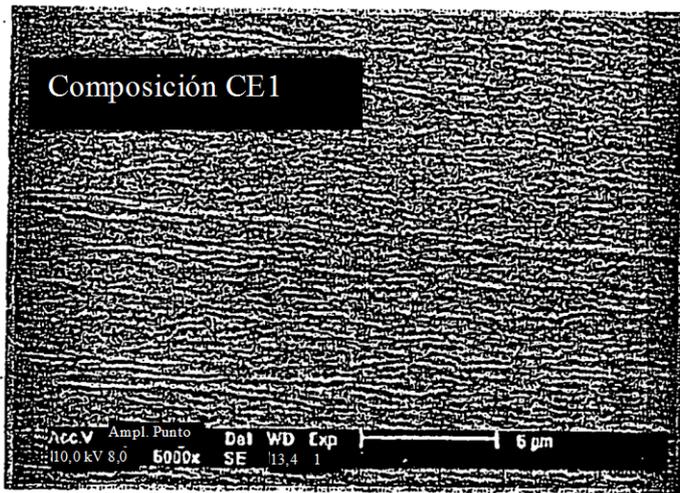
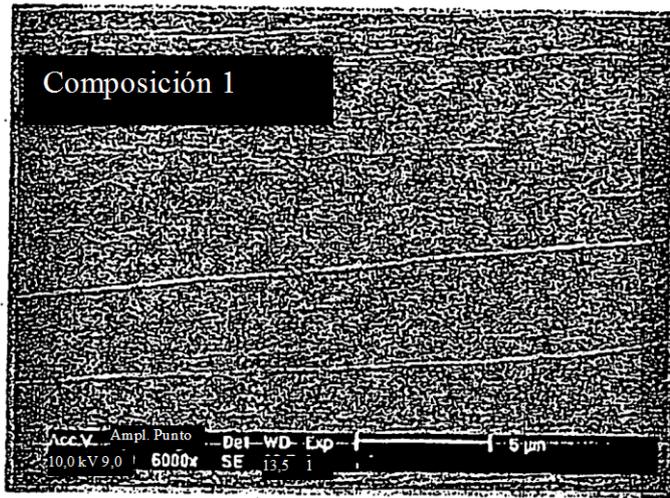


Figura 3