

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 330**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

E05D 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010** **E 10186753 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012** **EP 2439238**

54 Título: **Polipropileno con propiedades de bisagras flexible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2013

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

FRIEL, DAVID;
REISECKER, MICHAEL;
DOSHEV, PETAR;
KHEIRANDISH, SAEID y
SIMON, SYBILLE

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 399 330 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

Polipropileno con propiedades de bisagra flexible

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición de polipropileno que es útil para la preparación de una bisagra plástica, y a un artículo que comprende dicha bisagra plástica.

10 **[0002]** Una bisagra plástica, a la que también se hace referencia frecuentemente como bisagra flexible (*living hinge*), es una conexión integrada y flexible entre dos elementos de una pieza polimérica moldeada, que permite que los mismos se doblen por la línea de la bisagra. Con respecto a la selección de materiales poliméricos apropiados, debe considerarse que las bisagras realizadas con materiales frágiles, tales como poliestireno o policarbonato, no resultan útiles, y se romperán después de unos cuantos ciclos de flexión. Son polímeros usados frecuentemente el polipropileno, el polietileno o el polioximetileno. Se ofrece más información sobre bisagras flexibles o plásticas en *Polypropylene: An A-Z Reference*, editado por J. Karger-Kocsis, 1999 (Kluwer Publishers), págs. 383 a 391, "Living or plastic hinges", 1. Naundorf y P. Eyerer.

15 **[0003]** Típicamente, las bisagras plásticas se preparan mediante moldeo por inyección (véase, por ejemplo, *Polypropylene Handbook*, 2ª edición (2005), p. 427, 7.3.1.7. "Living Hinges").

20 **[0004]** En principio, un polipropileno útil para la preparación de una bisagra plástica debería tener una rigidez elevada al mismo tiempo que manteniendo en un nivel suficientemente alto la resistencia al impacto. Además, con respecto a la procesabilidad, es deseable disponer de un polímero de baja viscosidad. Una propiedad importante a buscar de la bisagra plástica es una alta resistencia a la fatiga, es decir, el mantenimiento de propiedades mecánicas beneficiosas incluso después de haber sometido la bisagra plástica a un número elevado de ciclos de flexión. Puesto que las propiedades antes mencionadas entran en conflicto entre ellas en cierta medida, sigue siendo un desafío la provisión de un equilibrio mejorado de estas propiedades.

25 **[0005]** El documento WO 2007/122239 A1 describe la preparación de un polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de entre 45 y 150 g/10 min. De acuerdo con el documento WO 2007/122239, el polipropileno es adecuado para la preparación de una bisagra flexible.

30 **[0006]** Es un objetivo de la presente invención proporcionar un polipropileno que presente un equilibrio mejorado entre rigidez, resistencia al impacto y procesabilidad, y a partir del cual se pueda preparar una bisagra plástica de alta resistencia a la fatiga.

35 **[0007]** El objetivo se logra proporcionando un artículo que comprende una bisagra plástica la cual comprende un polipropileno que tiene

- un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de por lo menos 13 g/10 min,
- una cantidad de solubles en xileno XS de 6,0 % en peso o menor, y
- una fracción cristalina, en donde por lo menos el 10 % de la fracción cristalina se funde en el intervalo de temperaturas de entre 160 y 170 °C, según se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos.

45 **[0008]** Tal como se describirá de forma más detallada posteriormente, se ha observado en la presente invención que un polipropileno que cumple simultáneamente con las propiedades que se han definido anteriormente presenta una alta rigidez al mismo tiempo que mantiene en un nivel suficientemente alto la resistencia al impacto, y tiene una viscosidad suficientemente baja de manera que proporciona una procesabilidad mejorada, en particular para el moldeo por inyección. Además, una bisagra flexible preparada a partir de dicho polipropileno presenta unas propiedades de rendimiento mejorado de la bisagra.

50 **[0009]** Preferentemente, el polipropileno es un copolímero de propileno que comprende unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno y/o una alfa-olefina C₄₋₁₂.

55 **[0010]** En una realización preferida, las unidades comonoméricas se obtienen a partir de etileno.

[0011] Preferentemente, el contenido de comonomeros del polipropileno es del 4,0 % en peso o menor, más preferentemente del 3,5 % en peso o menor.

60 **[0012]** En una realización preferida, el contenido de comonomeros del polipropileno está dentro del intervalo de entre el 4,0 % en peso y el 0,5 % en peso, más preferentemente entre el 3,5 % en peso y el 1,0 % en peso, aún más preferentemente entre el 3,0 % en peso y el 1,5 % en peso.

[0013] Preferentemente, el polipropileno tiene una temperatura de fusión de entre 146 y 164 °C, más preferentemente entre 150 y 160 °C, aún más preferentemente entre 152 y 158 °C. La temperatura de fusión T_m se mide a través de DSC según se describe posteriormente (véase la sección 7 bajo el título "Métodos de medición").

5 **[0014]** Tal como se ha indicado anteriormente, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es por lo menos 13 g/10 min.

[0015] Preferentemente, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es por lo menos 14 g/10 min, más preferentemente por lo menos 16 g/10 min.

10

[0016] En una realización preferida, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno está dentro del intervalo de entre 13 g/10 min y 35 g/10 min, más preferentemente entre 14 g/10 min y 30 g/10 min, aún más preferentemente entre 16 g/10 min y 25 g/10 min.

15

[0017] Tal como se ha indicado anteriormente, el polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno XS del 6,0 % en peso o menor.

[0018] Como primera aproximación, la cantidad de solubles en xileno XS se corresponde con la cantidad de cadenas poliméricas con bajo peso molecular y/o baja estereo-regularidad. Preferentemente, el polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno XS del 5,5 % en peso o menor, más preferentemente del 5,0 % en peso o menor, aún más preferentemente del 4,5 % en peso o menor.

20

[0019] En una realización preferida, el polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno XS de entre el 1,0 % en peso y el 6,0 % en peso, más preferentemente entre el 1,0 % en peso y el 5,5 % en peso, aún más preferentemente entre el 1,5 % en peso y el 5,5 % en peso, y de la forma más preferente entre el 2,0 % en peso y el 4,5 % en peso.

25

[0020] Tal como se ha indicado anteriormente, el polipropileno tiene una fracción cristalina, en donde por lo menos el 10 % de la fracción cristalina se funde en el intervalo de temperaturas de entre 160 y 170 °C, según se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

30

[0021] Todas las áreas/partes del polipropileno que están en un estado cristalino forman conjuntamente la "fracción cristalina" del polipropileno. Tal como saben los expertos, el polipropileno contiene áreas cristalinas de morfología laminar, en donde las láminas de estas áreas varían en cuanto a grosor. Las láminas cristalinas que difieren en cuanto a grosor también diferirán en cuanto a temperatura de fusión. Un aumento del grosor de las láminas da como resultado un aumento de la temperatura de fusión. Los materiales de polipropileno que difieren en cuanto a la distribución del grosor de las láminas diferirán también en cuanto a sus propiedades finales.

35

[0022] La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona información sobre la distribución del grosor de las láminas. El método preciso de medición se especifica en la sección de ejemplos (véase la sección 6 bajo el título "Métodos de medición").

40

[0023] Preferentemente, por lo menos el 15 %, más preferentemente por lo menos el 17 %, aún más preferentemente por lo menos el 19 % de la fracción cristalina del polipropileno se funde en el intervalo de temperaturas de entre 160 y 170 °C, según se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

45

[0024] En una realización preferida, entre el 10 % y el 40 %, más preferentemente entre el 15 % y el 35 %, aún más preferentemente entre el 17 % y el 27 % de la fracción cristalina del polipropileno se funde en el intervalo de temperaturas de entre 160 y 170 °C, según se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

50

[0025] El polipropileno usado en la presente invención puede contener simplemente una única fracción polimérica o, alternativamente, puede ser una mezcla de dos o más fracciones poliméricas de propileno diferentes. En la presente invención, se prefiere que el polipropileno contenga dos o más fracciones poliméricas.

55

[0026] Tal como se describirá posteriormente de forma más detallada, un polímero de este tipo realizado con dos o más fracciones se obtiene preferentemente preparando una primera fracción polimérica en una primera etapa de polimerización, posteriormente transfiriendo la primera fracción al siguiente reactor de polimerización donde se prepara la segunda fracción en presencia de la primera fracción, seguida opcionalmente por una o más etapas de polimerización adicionales, en otros reactores.

60

[0027] En una realización preferida, el polipropileno comprende una primera fracción polimérica de propileno F1 y otra u otras fracciones poliméricas de propileno, en donde

- la primera fracción F1 contiene unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno y/o una α -olefina C_4 - C_{12} ,

- la relación de la cantidad de unidades comonoméricas de la primera fracción F1 con respecto a la cantidad de unidades comonoméricas del polipropileno es menor que 1,0 y

5 - la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción con respecto al índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es 3,0 ó menor.

10 **[0028]** Preferentemente, la relación de la cantidad de unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno, de la primera fracción F1, con respecto a la cantidad de unidades comonoméricas, obtenidas a partir de etileno, del polipropileno es menor que 1,0.

15 **[0029]** En una realización preferida, la relación de la cantidad de unidades comonoméricas, preferentemente unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno, de la primera fracción F1, con respecto a la cantidad de unidades comonoméricas, preferentemente unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno, del polipropileno, está dentro del intervalo de entre 0,1 y 1,0, más preferentemente entre 0,2 y 0,9, aún más preferentemente entre 0,5 y 0,8.

20 **[0030]** Preferentemente, la cantidad de unidades comonoméricas, preferentemente unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno, de la primera fracción F1, está dentro del intervalo de entre el 0,8 % en peso y el 3,0 % en peso, más preferentemente entre el 1,0 % en peso y el 2,5 % en peso.

[0031] Preferentemente, la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción F1 con respecto al índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es 2,5 ó menor, más preferentemente 2,0 ó menor, aún más preferentemente 1,5 ó menor.

25 **[0032]** En una realización preferida, la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción F1 con respecto al índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno está dentro del intervalo de entre 0,5 y 3,0, más preferentemente entre 0,6 y 2,0, aún más preferentemente entre 1,05 y 1,5.

30 **[0033]** Preferentemente, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción F1 está dentro del intervalo de entre 13 g/10 min y 35 g/10 min, más preferentemente entre 14 g/10 min y 30 g/10 min, aún más preferentemente entre 16 g/10 min y 25 g/10 min.

35 **[0034]** En una realización preferida, la primera fracción F1 tiene una cantidad de solubles en xileno XS de entre el 1,0 % en peso y el 6,0 % en peso, más preferentemente entre el 1,5 % en peso y el 5,0 % en peso.

[0035] En la presente invención, es posible que el polipropileno comprenda solamente otra fracción polimérica de propileno F2, es decir, el polipropileno es una mezcla de dos fracciones poliméricas diferentes. Alternativamente, la composición de polipropileno puede contener adicionalmente una tercera o incluso una cuarta fracción polimérica.

40 **[0036]** Tal como se describirá posteriormente de forma más detallada, la primera fracción F1 del polipropileno se prepara preferentemente en un reactor de bucle, y se transfiere posteriormente a un reactor de fase gaseosa en donde se prepara la segunda fracción F2 (es decir, la denominada "mezcla en reactor").

45 **[0037]** Preferentemente, la relación en peso de la primera fracción F1 con respecto a la otra u otras fracciones poliméricas de propileno está dentro del intervalo de entre 30/70 y 70/30, más preferentemente entre 40/60 y 60/40.

50 **[0038]** En una realización preferida, el polipropileno comprende un agente alfa-nucleante (es decir, un agente nucleante que favorece/apoya la formación de la fase alfa del cristal). En la presente invención, es posible usar aquellos agentes alfa-nucleantes que son conocidos comúnmente para los expertos.

[0039] Según una realización preferida, el agente alfa-nucleante es un agente alfa-nucleante polimérico que comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de un compuesto de vinilo de la siguiente fórmula química



60 en donde R1 y R2 de forma independiente entre ellos representan un arilo, cicloalquilo o alquilo sustituido o no sustituido, o R1 y R2 forman conjuntamente un sistema de anillo saturado, insaturado o aromático.

[0040] Preferentemente, R1 y R2 de forma independiente entre ellos representan un grupo alquilo C₁₋₆, más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₄, o un grupo cicloalquilo de 5 ó 6 miembros (ciclopentilo, ciclohexilo).

- [0041] Según otra realización preferida, R1 y R2 forman conjuntamente un grupo cicloalquilo de 5 ó 6 miembros.
- 5 [0042] Preferentemente, el compuesto de vinilo se selecciona del grupo compuesto por vinil ciclohexano, vinil ciclopentano, vinil 2-metil ciclohexano y vinil norbornano, 3-metil-1-penteno, estireno, p-metil-estireno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, o cualquier mezcla de los mismos.
- 10 [0043] Preferentemente, por lo menos el 90 % molar, más preferentemente el 100 % molar de las unidades monoméricas del agente alfa-nucleante polimérico se obtienen a partir del compuesto de vinilo.
- [0044] Se puede hallar otra información sobre el agente α -nucleante polimérico, por ejemplo, en los documentos WO 99/24479, WO 00/68315, y EP 1 818 365 A1.
- 15 [0045] Según otro aspecto, el polipropileno tal como se ha definido anteriormente se puede preparar mediante un proceso que comprende por lo menos dos etapas de polimerización.
- [0046] En una realización preferida, se prepara una primera fracción polimérica de propileno F1 en una primera etapa, y la misma se transfiere posteriormente a un reactor de polimerización R2 donde se prepara en una segunda etapa otra fracción polimérica de propileno.
- 20 [0047] Con respecto a las propiedades preferidas de la primera fracción polimérica F1, se puede hacer referencia a las afirmaciones ya proporcionadas anteriormente.
- [0048] Preferentemente, la primera etapa comprende una polimerización en un reactor de suspensión (*slurry*) R1, tal como un reactor de bucle.
- 25 [0049] Tal como conocen los expertos, un reactor de suspensión es un tipo de reactor que se usa frecuentemente en procesos de polimerización o bien de forma individual o bien en combinación con reactores adicionales, como otros reactores de suspensión o reactores de fase gaseosa. El medio de reacción en un reactor de suspensión es o bien un hidrocarburo ligero saturado (especialmente para la fabricación de polietileno) o bien un monómero líquido, como propileno (para la fabricación de polipropileno).
- 30 [0050] Las condiciones del proceso apropiadas (temperatura, presión, etcétera) para ajustar las propiedades del polímero, tales como índice de fluidez o contenido de comonómeros, son conocidas por los expertos, o se pueden verificar fácilmente mediante experimentación rutinaria.
- 35 [0051] Con respecto a intervalos preferidos para el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg), el contenido de comonómeros, los solubles en xileno de la primera fracción F1, se puede hacer referencia a la argumentación proporcionada anteriormente.
- 40 [0052] Opcionalmente, la primera etapa puede incluir una pre-polimerización en un reactor de pre-polimerización PR, seguida por una polimerización en el reactor de suspensión R1. Si dicho reactor de pre-polimerización PR se usa en combinación con el reactor de suspensión R1 en la primera etapa, el polímero obtenido directamente después del reactor de bucle representa entonces la primera fracción polimérica de propileno F1.
- 45 [0053] El reactor de polimerización R2 puede ser un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle, o un reactor de fase gaseosa. En una realización preferida, el reactor R2 es un reactor de fase gaseosa.
- [0054] Tras la segunda etapa, el proceso puede comprender otras etapas en las que se preparan fracciones poliméricas de propileno adicionales.
- 50 [0055] Preferentemente, la proporción entre la primera etapa y la segunda etapa está dentro del intervalo de entre 30/70 y 70/30, más preferentemente entre 40/60 y 60/40.
- 55 [0056] Esto significa que la relación en peso de la primera fracción polimérica de propileno F1 preparada en la primera etapa, con respecto a la otra fracción polimérica de propileno preparada en la segunda etapa es preferentemente de entre 30/70 y 70/30, más preferentemente entre 40/60 y 60/40.
- 60 [0057] En el proceso, se puede usar cualquier catalizador estereo-específico para la polimerización de propileno, que preferentemente tenga la capacidad de catalizar la polimerización y la copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de entre 500 y 10.000 kPa, en particular entre 2.500 y 8.000 kPa, y a una temperatura de entre 40 y 110 °C, en particular entre 60 y 110 °C.
- [0058] En una realización preferida, el catalizador comprende un catalizador Ziegler-Natta.

[0059] Se describe un catalizador preferido de la presente invención en el documento EP 0 591 224, que da a conocer un método para preparar una composición de pro-catalizador a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico que contiene por lo menos cinco átomos de carbono. Según el documento EP 0 591 224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, con lo cual los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico cambian de posición.

[0060] Alternativamente, también se pueden usar catalizadores de un único centro activo, tales como catalizadores metalocénicos.

[0061] Los donadores externos adecuados incluyen dicitelo pentil dimetoxi silano (donador D), ciclo hexil metil dimetoxi silano (donador C), dietilaminotrietoxisilano (donador U).

[0062] La relación Al/Do puede variar en un gran nivel. Cuanto mayor sea la relación, mejor será la respuesta de H₂ permitiendo de este modo la producción de polímeros con valores mayores de MFR₂, que presentan por lo tanto una mayor procesabilidad.

[0063] La presente invención proporciona un artículo que comprende una bisagra plástica o flexible, la cual comprende el polipropileno según se ha descrito anteriormente.

[0064] Preferentemente, la bisagra plástica se prepara mediante moldeo por inyección.

[0065] A continuación se describirá más detalladamente la presente invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

I. Métodos de medición

[0066] Si no se indica lo contrario, los parámetros mencionados en la presente invención se miden a través de los siguientes métodos de medición.

1. Índice de fluidez MFR

[0067] El índice de fluidez se midió de acuerdo con la ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg (MFR₂, 16kg/230 °C).

2. Módulo de tracción

[0068] El módulo de tracción se determinó de acuerdo con la ISO 527-2/1 B a 1 mm/min. y 23 °C. Para determinar la tensión en el límite elástico y la deformación en el límite elástico, se usó una velocidad de 50 mm/min. El módulo de tracción se determinó sobre muestras de prueba de 4 mm de grosor de acuerdo con la ISO 527-2/1B. Las muestras de prueba moldeadas por inyección se realizan de acuerdo con la ISO 1873-2.

3. Resistencia al impacto con entalla charpy

[0069] Se determinó la resistencia al impacto charpy según la ISO 179/1eA sobre muestras de prueba moldeadas por inyección realizadas según la ISO 1873-2. La dimensión de la muestra de prueba fue 80x10x4 mm.

4. Cantidad de solubles en xileno XS

[0070] Se determinó la XS de la manera siguiente:

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

[0071] La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

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

en donde

m0=cantidad de polímero inicial (g)

m1=peso del residuo (g)

v_0 =volumen inicial (ml)

v_1 =volumen de muestra analizada (ml)

5. Contenido de comonomeros

[0072] Se usó la espectroscopia infrarroja cuantitativa por transformada de Fourier (FTIR) para cuantificar la cantidad de comonomeros. La calibración se logró mediante correlación con contenidos de comonomeros determinados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) cuantitativa.

[0073] El procedimiento de calibración sobre la base de resultados obtenidos a partir de la espectroscopia ^{13}C -NMR cuantitativa se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la bibliografía.

[0074] La cantidad de comonomero (N) se determinó en forma de porcentaje en peso (% peso) a través de:

$$N = k_1 (A / R) + k_2$$

en donde A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonomeros, R la absorbancia máxima definida como altura de pico correspondiente al pico de referencia y siendo k_1 y k_2 las constantes lineales obtenidas por calibración. La banda usada para la cuantificación de contenido de etileno se selecciona en función de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). La absorbancia a 4.324 cm^{-1} se usó como banda de referencia.

6. Técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST)

[0075] La cristalización isotérmica para el análisis de SIST se efectuó en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) DSC Q 2000 (TA Instruments) sobre muestras de $3 \pm 0,5$ mg.

- (i) Las muestras se fundieron a $225\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos,
- (ii) a continuación se enfriaron con $80\text{ }^\circ\text{C/minuto}$ a $145\text{ }^\circ\text{C}$,
- (iii) se mantuvieron durante 2 horas a $145\text{ }^\circ\text{C}$,
- (iv) a continuación se enfriaron con $80\text{ }^\circ\text{C/minuto}$ a $135\text{ }^\circ\text{C}$
- (v) se mantuvieron durante 2 horas a $135\text{ }^\circ\text{C}$,
- (vi) a continuación se enfriaron con $80\text{ }^\circ\text{C/minuto}$ a $125\text{ }^\circ\text{C}$
- (vii) se mantuvieron durante 2 horas a $125\text{ }^\circ\text{C}$,
- (viii) a continuación se enfriaron con $80\text{ }^\circ\text{C/minuto}$ a $115\text{ }^\circ\text{C}$
- (ix) se mantuvieron durante 2 horas a $115\text{ }^\circ\text{C}$,
- (x) a continuación se enfriaron con $80\text{ }^\circ\text{C/minuto}$ a $105\text{ }^\circ\text{C}$
- (xi) se mantuvieron durante 2 horas a $105\text{ }^\circ\text{C}$,

[0076] Después de la última etapa, la muestra se enfrió con 80 K/min a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, y se obtuvo la curva de fusión (termograma) calentando la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$. Todas las mediciones se efectuaron en una atmósfera de nitrógeno. Se registra el flujo de calor en función de la temperatura (termograma) y el mismo se evalúa a través de los valores de entalpía de fusión ($\Delta H_m(T_i)$) de fracciones que se funden en un intervalo de temperaturas dado (T_i). Se obtienen valores individuales mediante integración del termograma de fusión dentro de los siguientes intervalos de temperatura (T_i):

entre 50 y $60\text{ }^\circ\text{C}$; entre 60 y $70\text{ }^\circ\text{C}$; entre 70 y $80\text{ }^\circ\text{C}$; entre 80 y $90\text{ }^\circ\text{C}$; entre 90 y $100\text{ }^\circ\text{C}$; entre 100 y $110\text{ }^\circ\text{C}$; entre 110 y $120\text{ }^\circ\text{C}$; entre 120 y $130\text{ }^\circ\text{C}$; entre 130 y $140\text{ }^\circ\text{C}$; entre 140 y $150\text{ }^\circ\text{C}$; entre 150 y $160\text{ }^\circ\text{C}$; entre 160 y $170\text{ }^\circ\text{C}$; entre 170 y $180\text{ }^\circ\text{C}$; entre 180 y $190\text{ }^\circ\text{C}$; entre 190 y $200\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtiene la entalpía de fusión (ΔH_m) total integrando el termograma de fusión desde el comienzo hasta el punto final.

[0077] El valor de % de *fracción cristalina* (véase la Tabla 2) en un intervalo de temperaturas dado (T_i) se calcula como

$$\frac{\Delta H_m(T_i)}{\Delta H_m} \cdot 100 \quad (1)$$

7. Temperatura de fusión

[0078] La temperatura de fusión T_m se midió por DSC según se describe a continuación:

se midió la T_m con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 K/min entre $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y $210\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de fusión se tomó como los picos endotérmicos.

II. Muestras preparadas

5 **[0079]** En el Ejemplo IE1 de la invención, se preparó un polipropileno realizado con dos fracciones poliméricas. La primera fracción se preparó en un reactor de bucle y posteriormente se transfirió a un reactor de fase gaseosa, en donde se preparó la segunda fracción en presencia de la primera fracción. El polipropileno presentaba un contenido de comonomeros de etileno del 2,0 % en peso. Proporción entre el reactor de bucle y de fase gaseosa: 60/40.

[0080] En el Ejemplo Comparativo CE1, se preparó la composición de polipropileno en un reactor de bucle. El polipropileno presentaba un contenido de comonomeros de etileno del 3,9 % en peso.

10 **[0081]** El catalizador usado para todos los Ejemplos fue un catalizador de Ti-Ziegler-Natta del 1,9 % en peso según se describe en el documento EP 0 591 224 con trietil-aluminio (TEA) como co-catalizador y diciclo pentil dimetoxi silano como donador. La relación de aluminio con respecto a donador fue de 15 mol/mol.

15 **[0082]** En la siguiente Tabla 1, se resumen propiedades de los materiales de polipropileno.

Tabla 1: Propiedades de las muestras de polipropileno

		Ejemplo IE1	Ejemplo Comp. CE1
Bucle	MFR(230°C, 2.16 kg) [g/10 min]	19	14
	C2[% peso]	1,3	3,9
reactor	Solubles en xileno [% peso]	3	6,5
	MFR(230°C, 2.16 kg) [g/10 min]	17	14
Final	Solubles en xileno [% peso]	3,1	6,5
	C2 [% peso]	2	3,9
	Temperatura de fusión Tm [°C]	155	
	Porcentaje de fracción cristalina que se funde en el intervalo de temperaturas de entre 160 y 170 °C [%]	21,37	3,49
	Módulo de tracción [MPa]	1.556	1.319
	Impacto charpy 23°C [kJ/m ²]	4,4	5,0
	Impacto charpy 0°C [kJ/m ²]	1,6	1,3

[0083] En la Tabla 2, se muestran datos de SIST de muestras IE1 y CE1.

20 Tabla 2: Datos de SIST de IE1 y CE1

Intervalo de T (°C)	Ejemplo de la Invención IE1		Ejemplo Comparativo CE1	
	ΔH (J/g)	% de fracción cristalina que se funde en el intervalo de T indicado	ΔH (J/g)	% de fracción cristalina que se funde en el intervalo de T indicado
50-60	0	0,00	0,1531	0,15
60-70	0,4975	0,45	0,5546	0,56
70-80	0,8533	0,77	1,122	1,13
80-90	1,417	1,28	1,826	1,83
90-100	1,792	1,62	2,398	2,41
100-110	1,606	1,45	2,039	2,05
110-120	3,667	3,32	4,988	5,01
120-130	6,993	6,32	10,19	10,23
130-140	11,81	10,68	17,52	17,59
140-150	22,68	20,51	23,39	23,48
150-160	35,65	32,23	31,97	32,09
160-170	23,64	21,37	3,474	3,49
170-180	0	0,00	0	0,00
>180	0	0,00	0	0,00
	110,6058	100	99,6247	100

[0084] A partir de cada uno de estos materiales de polipropileno, se prepararon 400 tapones que comprendían una bisagra flexible, mediante moldeo por inyección.

25 Condiciones de moldeo:

Máquina de moldeo por inyección:

[0085] Engel, 350 a

30

Molde: molde de 16 cavidades
Temperatura de fusión: 210 °C,

Presión de inyección: 900 bares

Tiempo de mantenimiento: 2 segundos

Presión de mantenimiento: 390 bares, disminuyendo hasta 314 bares

5 **[0086]** Los artículos moldeados constaban de tapones dosificadores abatibles con una bisagra flexible impulsada enteriza. Los artículos moldeados tenían un diámetro exterior de 40 mm y un grosor medio de la pared de 1 mm. La bisagra pelicular enteriza tenía un grosor medio de 0,5 mm. La longitud de flujo de la bisagra pelicular variaba de 1 mm (fl_{min}) en su centro simétrico a 9 mm (fl_{max}) en su borde exterior. La anchura w del área de la bisagra era de 22 mm. En la Fig. 1 se muestra una vista esquemática de un tapón dosificador abatible.

10 **[0087]** Cada uno de estos 400 tapones se sometió a una operación de flexión y se registraron las roturas de las bisagras. Los resultados se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Resultados de la prueba de calidad de las bisagras flexibles

Polímero usado para preparar el tapón que contenía la bisagra flexible	Roturas de bisagra (de entre 400 tapones)
Muestra del IE1	2
Muestra del CE1	4

15 **[0088]** La ventaja significativa del material de polipropileno de IE1 con respecto al de CE1 es una mayor rigidez y una menor viscosidad (mayor MFR) lo cual permite tiempos de producción optimizados. Si la bisagra se realiza con PP de mayor rigidez, se requiere un menor tiempo de enfriamiento para la muestra moldeada por inyección, lo cual significa que la muestra se puede expulsar antes del molde y se reduce el tiempo de ciclo.

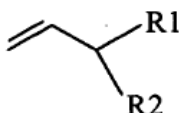
20 **[0089]** Se llevó a cabo otra prueba en relación con las propiedades de la bisagra, por lo cual el área de la bisagra de los tapones antes descritos se sometió a una prueba de tracción convencional a una velocidad del travesaño de 5 mm/min.

25 **[0090]** Los artículos moldeados se prepararon para las pruebas retirando material de tal modo que, a cada lado del área de la bisagra, quedó una sección plana de material que se podía sujetar en el aparato de pruebas de tracción y se evaluaron las propiedades del área de la bisagra. A continuación, se evaluaron las propiedades de tracción de la muestra a una velocidad del travesaño de 5 mm/min, y se registraron para cada muestra la fuerza y el alargamiento de rotura. Se sometió a prueba un total de 5 muestras para cada material. Los resultados se muestran en la Fig. 2.

30 **[0091]** De acuerdo con los resultados de la prueba de calidad de flexión mostrados en la Tabla 3, la Fig. 2 muestra claramente también que los polímeros de IE1 y CE 1 proporcionan unas buenas propiedades de la bisagra. No obstante, tal como ya se ha mencionado anteriormente, la ventaja significativa del material de polipropileno de IE1 con respecto al de CE1 es la mayor rigidez y una menor viscosidad (mayor MFR) lo cual permite tiempos de producción optimizados.

REIVINDICACIONES

1. Artículo que comprende una bisagra plástica la cual comprende un polipropileno que tiene
 - un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de por lo menos 13 g/10 min,
 - una cantidad de solubles en xileno XS de 6,0 % en peso o menor, y
 - una fracción cristalina, en donde por lo menos el 10 % de la fracción cristalina se funde en el intervalo de temperaturas de entre 160 y 170 °C, según se determina mediante la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).
2. Artículo según la reivindicación 1, comprendiendo el polipropileno unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno y/o una alfa-olefina C₄₋₁₂, en donde el polipropileno tiene preferentemente un contenido de comonómeros del 4,0 % en peso o menos.
3. Artículo según la reivindicación 1 ó 2, en donde el polipropileno tiene una temperatura de fusión de entre 146 °C y 164 °C.
4. Artículo según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el polipropileno una primera fracción polimérica de propileno F1 y otra u otras fracciones poliméricas de propileno, en donde
 - la primera fracción F1 contiene unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno y/o una alfa-olefina C₄₋₁₂,
 - la relación de la cantidad de unidades comonoméricas de la primera fracción II con respecto a la cantidad de unidades comonoméricas del polipropileno es menor que 1,0 y
 - la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción con respecto al índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es 3,0 ó menor.
5. Artículo según la reivindicación 4, en donde la primera fracción tiene una cantidad de unidades comonoméricas dentro del intervalo de entre el 0,8 % en peso y el 3,0 % en peso, y/o la primera fracción tiene un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de entre 13 g/10 min y 35 g/10 min.
6. Artículo según la reivindicación 4 ó 5, en donde la relación en peso de la primera fracción F1 con respecto a la otra u otras fracciones poliméricas de propileno está dentro del intervalo de entre 30/70 y 70/30.
7. Artículo según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el polipropileno un agente alfa-nucleante que es preferentemente un agente alfa-nucleante polimérico que comprende unidades monoméricas obtenidas a partir de un compuesto de vinilo de la siguiente fórmula química



- en donde R1 y R2 de forma independiente entre ellos representan un arilo, cicloalquilo o alquilo sustituido o no sustituido, o R1 y R2 forman conjuntamente un sistema de anillo saturado, insaturado o aromático.

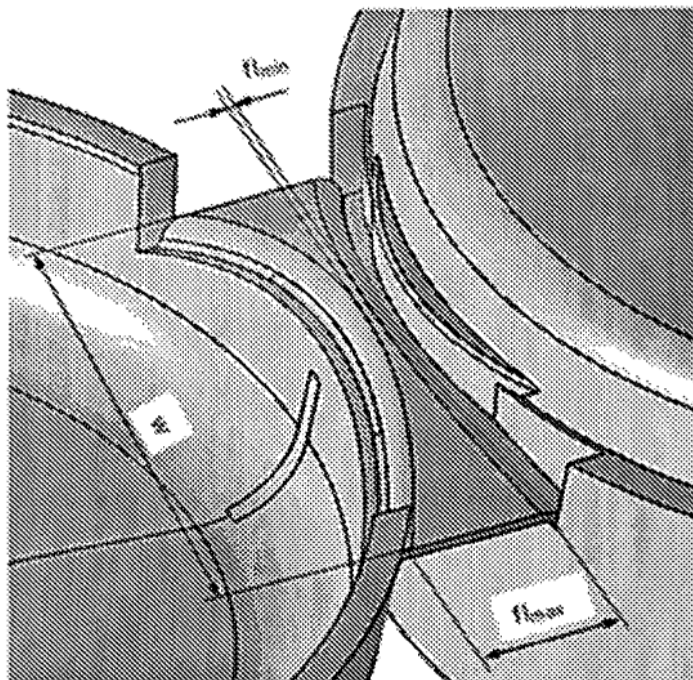


Figura 1

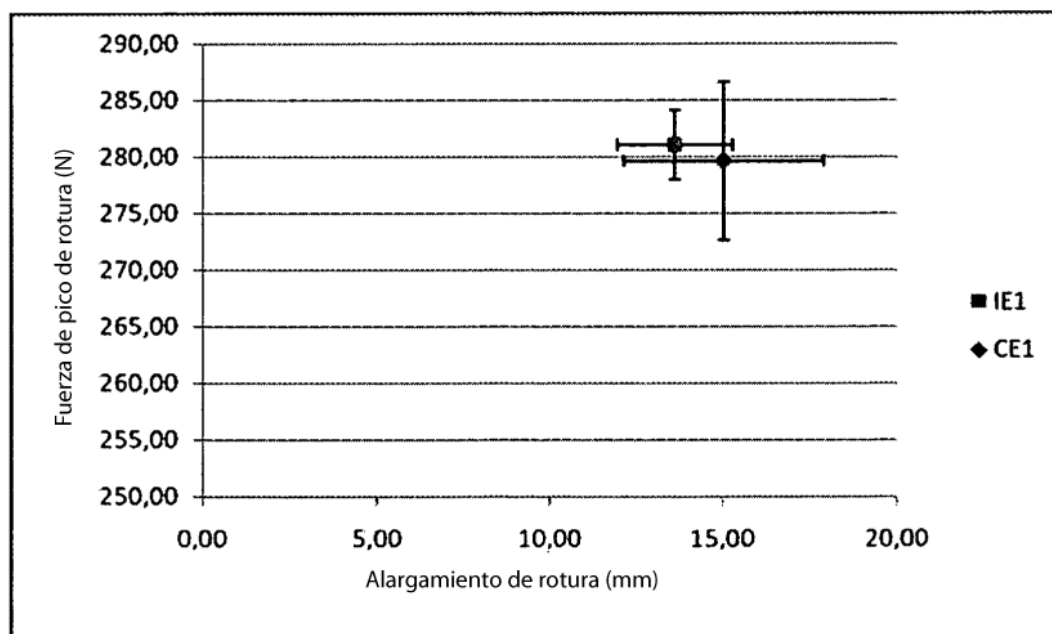


Figura 2