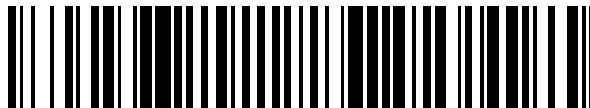


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 065**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10709001 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2414438**

54 Título: **Mezcla madre de poliolefina y composición apropiada para el moldeo por inyección**

30 Prioridad:

31.03.2009 EP 09156935
23.04.2009 US 214417 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2013

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
VIA SOPERGA 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GRAZZI, MICHELE y
PELLEGATTI, GIAMPAOLO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 401 065 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).

DESCRIPCION

Mezcla madre de poliolefina y composición apropiada para el moldeo por inyección

5 La presente invención, se refiere a una mezcla madre de poliolefina, la cual puede ser de utilidad para preparar composiciones de poliolefina, apropiadas para el moldeo por inyección de artículos de un tamaño relativamente grande. De una forma más particular, las composiciones de poliolefina, pueden moldearse mediante moldeo por inyección, para su conversión en objetos de gran tamaño, los cuales exhiban unos bajos valores de contracción térmica, en combinación con unas propiedades mecánicas mejoradas, tales como la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura.

10 Una ventaja de la utilización de una composición de mezcla madre, reside en el hecho de que, ésta, puede añadirse a muchas y diferentes clases de poliolefina, para lograr una composición final de poliolefina, lista para la producción, mediante el moldeo por inyección de artículos de gran tamaño, tales como los parachoques de automóvil. Así, de este modo, existe una constante necesidad en cuanto al hecho de poder disponer de composiciones de mezclas madre, que se capaces de producir, mediante su mezcla con varios materiales de poliolefinas, una composiciones finales que exhiban un buen equilibrio de sus propiedades. De una forma particular, la reducción de la contracción térmica, imparte una mayor estabilidad dimensional de los artículos finales.

15 En el documento de patente internacional WO 00 / 26 295, se describen composiciones de poliolefina con reducidos valores del coeficiente de expansión térmica lineal, y unas buenas propiedades mecánicas, composiciones de poliolefina éstas, las cuales comprenden (referido a peso), un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 40% hasta un 60%, de un polímero de propileno de un amplia distribución de pesos moleculares, y que tienen un índice de polidispersión correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 15, y un índice de fluidez (caudal de flujo de fundente) comprendido dentro de unos márgenes que van desde 80 hasta 200 g/10 minutos (en concordancia con lo establecido en la norma ASTM 1238, condición L), y un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 40% hasta un 60%, de un caucho (goma) de polímero de olefina parcialmente soluble en xileno, con un contenido de por lo menos un porcentaje del 65%, en peso, de etileno, siendo, el valor de relación IV_s / IV_a , entre la viscosidad intrínseca (IV_s) de la porción soluble en xileno de la composición de poliolefinas, a temperatura ambiente, y la viscosidad intrínseca (IV_a), del citado polímero de propileno, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 2 hasta 2,5.

20 Estas composiciones, tienen, de una forma típica, un módulo de elasticidad (referido a flexión), correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 MPa hasta los 1000 MPa.

25 En el documento de patente internacional WO 2005 / 014 715, se describen composiciones de poliolefina, que tienen un módulo de elasticidad (referido a flexión), correspondiente a un valor mayor de 1000 MPa, de una forma particular, mayor de 1100 MPa, que mantienen un buen equilibrio de las propiedades mecánicas, las cuales comprenden (en porcentajes referidos a peso):

30 A) Un porcentaje de un 60% a un 85% de un polímero de propileno, de amplia distribución del peso molecular (componente A), que tenga un índice de polidispersión de 1 a 15, y un índice de fluidez, de 20 a 78 g/10 minutos.

35 B) Un porcentaje de un 15% a un 40%, de un caucho de polímero de olefina (componente B) que contiene un porcentaje de por lo menos un 65% de etileno.

En el documento de patente internacional WO 2005 / 103 140, se describe una composición de una mezcla madre, la cual comprende (en porcentaje en peso),

40 A) Un porcentaje del 15% - 50%, de un componente de polipropileno, que tiene un índice de fluidez de 1 a 250 g/10 minutos; y

B) Un porcentaje del 50% - 85%, de un polímero de olefina, parcialmente soluble en xileno, a la temperatura ambiente (de aproximadamente 25°C), que contiene un porcentaje del 55% al 85%, en peso, de etileno;

45 teniendo, la citada composición de mezcla madre (i), un valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, de la fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente ($[\eta]_{sol}$), correspondiente a un valor igual a o menor de 2,9 dl/g, y (ii) un valor del valor de relación $MFR / [\eta]_{sol}$, del valor del índice de fluidez (MFR – del inglés, melt flow rate -)(de la composición total), con respecto al valor $[\eta]$, de la fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, correspondiente a un valor igual a o inferior de 4.

50 Ahora, se ha encontrado el hecho de que, procediendo a seleccionar de una forma apropiada, la clase y las cantidades relativas de los componentes de propileno / etileno, es posible obtener una composición de mezcla madre, con un ajuste particularmente valuable de las propiedades físicas y mecánicas, y particularmente apropiadas para la preparación de composiciones finales de poliolefina, que tengan una excelente estabilidad dimensional.

De una forma particular, mediante la utilización de composiciones de mezcla madre de la presente invención, es posible el obtener composiciones finales, que tengan unos altos valores de resistencia al impacto y de alargamiento a la rotura, con unos valores muy bajos de la contracción térmica.

5 Así, de este modo, la presente invención, se refiere a una composición de mezcla madre, la cual comprende, refiriéndose todas las cantidades a peso:

10 A) un porcentaje del 10 – 45% de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con uno o más comonómero(s), seleccionados entre etileno y alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde, R, es un alquilo de 2 – 8 átomos de carbono, copolímero éste, el cual contiene un porcentaje del 1 al 8% de comonómero(s),

B) un porcentaje del 10 – 30%, de un copolímero de propileno con etileno, que contiene un porcentaje del 18 al 45%, de una forma preferible, un porcentaje del 28 al 45%, de una forma más preferible, del 28 al 40% de etileno;

15 C) un porcentaje del 42 – 60%, de una forma preferible, un porcentaje del 44 – 60% y, de una forma más preferible, un porcentaje del 45 – 60%, de un copolímero de propileno con etileno, que contiene un porcentaje del 55 al 85%, de una forma preferible, un porcentaje del 65 – 75%, de etileno;

20 teniendo, dicha composición, un valor de MFR L, correspondiente a un valor que va desde 0,01 hasta 10 g/minutos, un valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]_{\text{sol}}$, de la fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, que va desde 1,5 a 2,5 dl/g, y un factor del valor de relación $[\eta]_{\text{sol}}/\text{MFR L}$, igual o inferior a 6, de una forma preferible, igual o inferior a 2. Los valores del índice de fluidez (MFR), se miden en concordancia con las norma ASTM-D 1238, condición L (230°C, con una carga de 2,16 kg).

25 El índice de fluidez (caudal de flujo del fundente) de la composición de mezcla madre (a la que también puede hacerse referencia como mezcla matriz, o “Masterbatch”) puede ser, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 10 g/minuto, de una forma más preferible, de 1 a 10 /10 minutos.

30 Las alfaolefinas CH_2-CHR ilustrativas que pueden encontrarse presentes en (A), incluyen a los 1-tolueno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, prefiriéndose, de una forma particular, el 1-tolueno.

Los componentes (B) y (C) utilizados en la composición de mezcla madre de la presente invención, pueden adicionalmente contener un dieno, siendo, el contenido de éste, de una forma preferible, el correspondiente a un porcentaje que va desde un 1 hasta un 10%, en peso, de una forma preferible, desde un 1 hasta un 5%, en peso.

35 De una forma típica, el componente (A), es parcialmente soluble en xileno, a la temperatura ambiente (de aproximadamente 25°C).

40 El contenido de la fracción de componente (A), la cuales soluble en xileno, a la temperatura ambiente es, de una forma preferible, igual o inferior a un porcentaje del 10%, en peso, de una forma más preferible, igual o inferior a un porcentaje del 5%, en peso. Dichos valores de contenido de soluble en xileno, corresponden a unos valores de índice isotáctico, iguales o mayores a un porcentaje del 90%, de una forma preferible, iguales o mayores de un porcentaje del 95%.

45 De una forma preferible, el componente (A), tiene un valor de MFR L, que va desde los 70 hasta los 130 g/10 minutos, de una forma preferible, desde los 80 hasta los 120 g/10 minutos.

Los homopolímeros de propileno, son los que se prefieren, para su uso como componente (A).

50 De una forma típica, los citados componentes (B) y (C), son también parcialmente solubles en xileno, a la temperatura ambiente. El contenido de la fracción del componente (B), la cual es soluble en xileno, a la temperatura ambiente es, de una forma preferible, de un porcentaje del 80%, en peso, o más, siendo éste, de una forma particular, de un porcentaje que va desde un 80% hasta un 95%, en peso. El contenido de la fracción del componente (C), la cual es soluble en xileno, a la temperatura ambiente es, de una forma preferible, de un porcentaje que va desde un 50 hasta un 80%, en peso, siendo éste, de una forma particular, de un porcentaje que va desde un 50% hasta un 75%, en peso.

Otras características preferidas para la composición de mezcla madre de la presente invención, son las siguientes:

60 - un contenido de etileno, con respecto al peso total de la composición, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 25% hasta un 60%, en peso, de una forma particular, del 30% al 50%, en peso.

- una cantidad de fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, de la composición total, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van del 35% al 60%, en peso.

La composición de la mezcla madre de la presente invención, puede prepararse mediante polimerización secuencial, que comprende, por lo menos tres etapas secuenciales, en donde, los componentes (A), (B) y (C), se preparan en etapas separadas subsiguientes, operándose, en cada etapa, excepto en la primera etapa, en presencia del polímero formado y el catalizador utilizado en la etapa precedente. El catalizador, se añade únicamente en la primera etapa, si bien, no obstante, su actividad, es tal que, éste, se encuentra todavía activo, para la totalidad de las etapas subsiguientes.

La polimerización, la cual puede ser continua o discontinua (por lotes), se lleva a cabo siguiendo las siguientes técnicas conocidas, y operando en fase líquida, en presencia, o no, de un diluyente inerte, o en fase de gas, o mediante técnicas de mezclas de líquido – gas. Es preferible, el hecho de llevar a cabo, la polimerización, en fase de gas.

El tiempo de reacción, la presión y la temperatura relativa a las etapas de polimerización, no es crítica, si bien, no obstante, es mejor que, la temperatura, sea de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 50 a 100°C. La presión, puede ser la presión atmosférica, o superior.

La regulación del peso molecular, se realiza mediante la utilización de reguladores conocidos, de una forma particular, con hidrógeno.

Los citados procesos de polimerización, se llevan a cabo, generalmente, en presencia de catalizadores estereoespecíficos de Ziegler-Natta, soportados sobre dihaluros de magnesio.

Los citados catalizadores estereoespecíficos, utilizados en la polimerización, comprenden el producto de la reacción entre:

- 1) un componente sólido, que contiene un compuesto de titanio, y un componente donante de electrones (donante de electrones interno), soportado sobre dihaluro de magnesio (de una forma preferible, cloruro);
- 2) un compuesto alquil-aluminio (cocatalizador); y, opcionalmente,
- 3) un compuesto donante de electrones (donante de electrones externo).

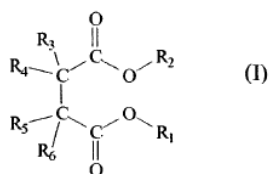
Los citados catalizadores, son capaces, de una forma preferible, de producir polipropileno homopolímero, que tiene un índice isotáctico mayor del 90%.

El componente catalizador sólido (I), contiene, como donante de electrones, un compuesto generalmente seleccionados de entre los éteres, las cetonas, las lactonas, los compuestos que contienen átomos de N, P y / ó S, y ésteres de ácidos dicarboxílicos.

Los catalizadores que tienen las características anteriormente mencionadas, arriba, se con conocen bien, en la literatura especializada de las patentes; siendo particularmente ventajosos, a dicho efecto, los catalizadores que se encuentran descritos en el documento de patente estadounidense US 4.399.054, y en el documento de patente europea EP 45 977.

Son particularmente apropiados, entre los citados compuestos donantes de electrones, los ésteres del ácido ftálico y los ésteres del ácido succínico.

Los esterres del ácido succínico, apropiados, se representan mediante la fórmula (I):



en donde, los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes el uno con respecto al otro, son un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, ó alquilarilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, el cual contiene opcionalmente heteroátomos; siendo, los radicales R₃ a R₆, iguales o diferentes el uno con respecto al otro, hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y los radicales R₃ a R₆, los cuales se encuentran unidos al mismo átomo de carbono, pueden unirse conjuntamente, para formar un ciclo.

R₁ y R₂ son, de una forma preferible, grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, y alquilarilo C₁-C₈. se prefieren, de una forma particular, los compuestos, en donde, R₁ y R₂, se seleccionan de entre los alquilos primarios, y de una forma particular, alquilos primarios ramificados. Los ejemplos de grupos R₁ y R₂ apropiados, son metilo, etilo, n-

propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Se prefieren, de una forma particular, los etilo, isobutilo y neopentilo.

Uno de los grupos preferidos de compuestos que se describen mediante la fórmula (I), es aquél, en donde, R_3 a R_5 son hidrógeno y, R_6 , es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, y alquilarilo, ramificado, que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Otro grupo de compuestos preferidos, dentro de aquéllos de la fórmula (I), es aquél, en donde, por lo menos dos radicales, entre R_3 a R_6 , son diferentes de hidrógeno, y se seleccionan de entre un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, ó alquilarilo C_1 - C_{20} , lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos. Se prefieren, de una forma particular, los compuestos en los cuales, los dos radicales diferentes de hidrógeno, se encuentran unidos al mismo átomo de carbono. Adicionalmente, además, se prefieren también, de una forma particular, los compuestos, en donde, por lo menos dos radicales diferentes de hidrógeno, se encuentran unidos a diferentes átomos de carbono, es decir, R_3 y R_5 , ó R_4 y R_6 . Otros donantes de electrones, particularmente apropiados, son los 1,3-diéteres, tal y como se ilustran en los documentos de solicitud de patente europea, publicados, EP - A - 261 493 y EP - A 728 769.

Como cocatalizadores (2), se utilizan, de una forma preferible, los compuestos de trialquilaluminio, tales como el trietil-Al, el triisobutil-Al, y el tri-n-butil-Al.

Los compuestos donantes de electrones (3), los cuales pueden utilizarse como donantes de electrones, externos (añadiéndolos al compuesto de alquil-Al), comprenden a los ésteres de ácidos aromáticos (tales como los benzoatos alquílicos), los compuestos heterocíclicos (tales como la 2,2,6,6-tetrametilpiridina y la 2,6-disopropilpiridina), y de una forma particular, los compuestos de silicio que contienen por lo menos un enlace (eslabón) Si-OR (en donde, R, es un radical de hidrocarburo). Los 1,3-diéteres previamente citados, arriba, son también apropiados para su utilización como donantes externos. En el caso en donde, el donante interno, sea uno de los citados diéteres, puede omitirse entonces el donante externo.

Los catalizadores, pueden pre-contactarse con pequeñas cantidades de olefina (prepolimerización), manteniendo el catalizador en suspensión, en un disolvente hidrocarburo, y polimerizando a una temperatura correspondiente a un nivel comprendido dentro de unos márgenes que van desde la temperatura ambiente hasta los 60°C, produciéndose, con ello, una cantidad de polímero de 0,5 a 3 veces el peso del catalizador.

La operación, puede tener lugar en un monómero líquido, produciéndose, en este caso, una cantidad de polímero de hasta 1000 veces el peso del catalizador.

Otros catalizadores que pueden utilizarse en proceso para preparar la composición de la mezcla madre en concordancia con la presente invención, son los catalizadores del tipo metaloceno, según se describen éstos en el documento de patente estadounidense USP 5.234.800, y en el documento de solicitud de patente europea EP - A - 0 129 368; siendo particularmente ventajosos, los bis-indenil-metalocenos puenteados, tal y como éstos se describen, por ejemplo, en el documento de patente estadounidense USP 5.145.819, y en el documento de solicitud de patente europea EP - A - 0 485 823. Otra clase de catalizadores apropiados, son los denominados catalizadores de geometría restringida, tal y como éstos se describen en el documento de solicitud de patente europea EP - A - 0 416 815 (Dow), en el documento de solicitud de patente europea EP - A - 0 420 436 (Exxon), en el documento de solicitud de patente europea EP - A - 0 671 404, en el documento de solicitud de patente europea EP - A - 0 643 066, y en el documento de patente internacional WO 91 / 04 257. Estos compuestos de metaloceno, pueden utilizarse, de una forma particular, para producir los componentes (B) y (C).

La composición de la mezcla madre de la presente invención, puede también contener aditivos usualmente empleados en el arte especializado de la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores de la luz, estabilizadores del calor, colorantes y cargas.

Tal y como se ha dicho anteriormente, arriba, la composición de la mezcla madre de la presente invención, puede mezclarse y componerse con poliolefinas adicionales, de una forma particular, polímeros de propileno, tales como los homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios, y composiciones de poliolefinas elastoméricas termoplásticas. Correspondientemente en concordancia, una segunda forma de presentación de la presente invención, se refiere a una composición de poliolefina termoplástica, apropiada para el moldeo por inyección, que contiene las composiciones de mezcla madre anteriormente definidas, arriba. De una forma preferible, las citada composición de poliolefina, termoplástica, comprende un porcentaje de hasta un 60%, en peso, de una forma típica, un porcentaje que va del 20% al 60%, en peso, y de una forma más preferible, un porcentaje que va del 20% al 40%, en peso, de la composición de mezcla madre en concordancia con la presente invención.

Los ejemplos prácticos de las poliolefinas a las cuales se les añade la mezcla madre (a saber, poliolefinas distintas a las que se encuentran presentes en la mezcla madre), son los siguientes polímeros:

- 1) homopolímeros de propileno cristalinos, de una forma particular, homopolímeros isotácticos ó principalmente

isotácticos;

2) copolímeros de propileno cristalinos con etileno y / o una α -olefina C_4 - C_{10} , en donde, el contenido total de comonomero, es de un porcentaje que va del 0,05 al 20%, en peso, con respecto al peso del copolímero, y en donde, las α -olefinas preferidas, son 1-buteno; 1-hexeno; 4-metil-1-penteno, y 1-octeno;

3) homopolímeros y copolímeros de etileno cristalinos, con propileno y / o una α -olefina C_4 - C_{10} , tal como el HDPE;

4) copolímeros elastoméricos de etileno con propileno y / o una α -olefina C_4 - C_{10} , que contienen, opcionalmente, cantidades menores de un dieno, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etiliden-1-norborneno, en donde, el contenido de dieno es, de una forma típica, de un porcentaje del 1 al 10%, en peso;

5) una composición elastomérica, termoplástica, que contiene uno o más de los homopolímeros de propileno y / o los copolímeros del punto 2), y una porción elastomérica que comprende uno o más de los copolímeros del punto 4), que se prepara, de una forma típica, correspondientemente en concordancia con procedimientos que son conocidos, procediendo a mezclar los compuestos, en estado fundido, o mediante polimerización y, de una forma general, conteniendo la citada porción elastomérica, en unas cantidades correspondientes a un porcentaje que va del 5 al 80%, en peso;

6) mezclas de uno o más de los polímeros o copolímeros de los puntos 1) a 5).

La composición de poliolefina, puede fabricarse procediendo a mezclar las composición de la mezcla madre y la(s) poliolefina(s) adicional(es), conjuntamente, extrusionando la mezcla, y granulando la composición resultante, para su conversión en granza, mediante la utilización de técnicas y de aparatos conocidos.

La composición de poliolefina, puede también contener aditivos convencionales, tales como las cargas minerales, los colorantes, y los estabilizadores. Los filtros minerales que pueden incluirse en la composición, pueden incluir talco, $CaCO_3$, sílice, silicatos, tales como la vollaonita ($CaSiO_2$), arcillas, tierra de diatomeas, óxido de titanio y zeolitas. De una forma típica, la carga mineral, se encuentra en forma de partículas, que tienen un diámetro de medio de partícula, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 5 micrómetros.

La presente invención, proporciona, también, artículos finales tales como los consistentes en parachoques y tableros, fabricados a base de la citada composición de poliolefina.

La práctica y las ventajas de la presente invención, se incluyen abajo, en los ejemplos que se facilitan a continuación. Estos ejemplos, son únicamente a título ilustrativo, y no se pretende que éstos limiten, de ningún modo, el ámbito de la invención.

Los procedimientos analíticos que se facilitan a continuación, son de utilidad para caracterizar las composiciones polímeras.

Índice de fluidez (caudal de flujo de fundente): ASTM – D 1238, condición L.

[η] viscosidad intrínseca: determinada en tetrahidronaftaleno, a una temperatura de 135°.

Contenido de etileno: Espectrografía de R.I.

Módulo de flexión: ISO 178 (especímenes moldeados mediante moldeo por inyección), medido durante un transcurso de tiempo de 24 horas, después del moldeo.

Resistencia a la tracción de fluencia y a la rotura: ISO 527 (especímenes moldeados mediante moldeo por inyección), medido durante un transcurso de tiempo de 24 horas, después del moldeo.

Alargamiento a la tracción de fluencia y a la rotura: ISO 527 (especímenes moldeados mediante moldeo por inyección), medido durante un transcurso de tiempo de 24 horas, después del moldeo.

Test de ensayo Izod de impacto con entalladura: ISSO 180/1A, medido a unas temperatura de 23°C, -20°C y -30°C después del moldeo.

Fracciones solubles e insolubles en xileno

Se procede a introducir 2,5 g de polímero y 250 cm³ de xileno, en un matraz de vidrio, equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura, se aumenta, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a la temperatura de ebullición del disolvente. La solución clara de esta forma obtenida, se mantiene, a continuación, a reflujó, bajo la acción de agitación, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. El matraz, cerrado, se mantiene, a continuación, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, en un baño de hielo y agua, y en baño de agua termostático, a una temperatura de 25°C, también, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. El sólido de este modo formado, se filtra rápidamente sobre un papel de filtro. Se vierten 100 cm³ del líquido filtrado, en recipiente de aluminio previamente pesado, el cual se calienta en una placa de calentamiento, bajo la acción de un flujo de nitrógeno, con objeto de eliminar el disolvente, mediante evaporación. A continuación, el recipiente, se mantiene en un horno, a una temperatura de 80°C, bajo la acción del vacío, hasta que se obtiene un peso constante. Se procede, a continuación, a calcular el porcentaje en peso de polímero soluble en xileno.

El porcentaje en peso de polímero soluble en xileno, a la temperatura ambiente, se considera como el índice de

isotacticidad del polímero. Este valor, corresponde, substancialmente, al índice de isotacticidad determinado mediante la extracción con n-heptano hirviendo, el cual, por definición, constituye el índice de isotacticidad de polipropileno.

5 Contracción longitudinal y transversal

Se procede a moldear una placa de unas dimensiones de 100 x 200 x 2,5 mm, en una máquina de moldeo por inyección del tipo "SANDRETO serie 7190" (en donde, el número 190, significa 190 toneladas de fuerza de cierre).

10 Las condiciones de inyección, son las siguientes:

temperatura de fusión = 250°C;

temperatura de moldeo = 40°C

tiempo de inyección = 8 – 9 segundos;

15 tiempo de retención = 20 segundos;

diámetro del husillo helicoidal = 50 mm, con valor de relación longitud/diámetro (L/D) de 22.

La placa, se mide 24 horas después del moldeo, mediante la utilización de un instrumento de medición del tipo MICROVAL (COORD 3) y, la contracción, viene dada por las siguientes ecuaciones:

20

$$\text{Contracción longitudinal} = \frac{200 - \text{valor de lectura}}{200} \times 100$$

25

$$\text{Contracción transversal} = \frac{200 - \text{valor de lectura}}{200} \times 100$$

30 en donde, 200, es la longitud (en mm) de la placa, a lo largo de la dirección de flujo, medida inmediatamente después del moldeo;

100, es la longitud (en mm) de la placa, transversalmente a la dirección del flujo, medida inmediatamente después del moldeo;

el valor de lectura, es la longitud de la placa, en la dirección relevante.

35 Ejemplos 1 y 2 y Ejemplo Comparativo IC

Preparación de la composición de la mezcla madre

40 El componente catalizador utilizado en la polimerización, es un componente catalizador de Ziegler-Natta, estereoespecífico, soportado sobre cloruro de magnesio, con un contenido de aproximadamente un 2,2%, en peso, de titanio y ftalato de diisobutilo, como donante interno, preparado de una forma análoga a la del procedimiento descrito en el ejemplo 3 de la publicación de la solicitud de patente europea EP – A - 395 083

45 **SISTEMA CATALIZADOR Y TRATAMIENTO DE PREPOLIMERIZACIÓN**

Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente, arriba, se contacta, a una temperatura de -5°C, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos, con trietilaluminio (TEAL) y dicitlopentilmetoxisilano (DCPMS), en un factor de relación TEAL / DCPMS, igual a un valor de aproximadamente 5.

50

El sistema catalizador, se somete, a continuación, a un proceso de prepolimerización, procediendo a mantener éste en suspensión, en propileno líquido, a una temperatura de 25°C, durante un transcurso de tiempo de aproximadamente 30 minutos, antes de introducirlo en el primer reactor de polimerización.

55 **POLIMERIZACIÓN**

En un primer reactor de polimerización en fase de gas, se produce un homopolímero de propileno (componente A), procediendo a introducir, en un flujo continuo y constante, el sistema catalizador prepolimerizado, hidrógeno (el cual se utiliza como un regulador del peso molecular), y propileno, en estado de gas.

60

El polipropileno producido en el primer reactor, se descarga, en un flujo continuo y, después de haberse purgado de monómeros no reaccionados, éste se introduce, en un flujo continuo, al interior del segundo reactor de fase de gas, con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno, etileno y propileno, en estado de gas.

ES 2 401 065 T3

El polímero procedente del segundo reactor, se descarga, en un flujo continuo y, después de haberse purgado de los monómeros no reaccionados, éste se introduce, en un flujo continuo, al interior de un tercer reactor de fase de gas, con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno, etileno y propileno, en estado de gas.

5 En el segundo y tercer reactores, se producen así, de este modo, los copolímeros de propileno / etileno (componentes (B) y (C)). Las condiciones de polimerización, el factor de relación molar de los reactivos, y la composición de los copolímeros obtenidos, se muestran en la Tabla 1.

10 Las partículas de polímero que salen del tercer reactor, se someten a un tratamiento de vapor, para eliminar los monómeros reactivos y las sustancias volátiles y, a continuación, se secan.

Se procede a mezclar las partículas de polímero, con estabilizadores usuales, en una extrusora de doble husillo helicoidal, del tipo Berstorff ZE 23 (factor de relación de longitud / diámetro de los husillos helicoidales : 33), y éstas se extrusionan, bajo atmósfera de nitrógeno, según las siguientes condiciones:

15 Velocidad de rotación: 250 revoluciones por minuto;
Caudal de la extrusora: 6 – 20 kg/hora
Temperatura de fusión: 200 – 250°C

20 Las características relativas a las composiciones de polímero que se encuentran recopiladas en la Tabla 2, se obtienen a partir de mediciones llevadas a cabo en polímero de esta forma extrusionado.

25 En la tabla 2, en el Ejemplo 1C, se reporta también, únicamente a propósitos comparativos, una composición polímera una mezcla madre (estabilizada de la forma que ha descrito anteriormente, arriba, la cual comprende (referido todos ellos a porcentajes en peso):

A) un porcentaje del 30%, de un homopolímero de propileno, que tiene un valor de MFR L, de 85 g/10 minutos, y un contenido de la fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, de un porcentaje del 3,5%;

30 B) un porcentaje del 70% de un propileno de propileno con etileno, el cual contiene un 69% de etileno.

La composición, se obtiene mediante la vía de una polimerización secuencial, con el catalizador y el procedimiento descritos en el Ejemplo 3 de la publicación del documento de patente internacional WO 2005 / 103 140.

Tabla 1

Nº de ejemplo		1	2
1 ^{er} reactor (componente (A))			
Temperatura	°C	65	65
Presión	bar/g	18	18
H ₂ /C ₃ -	mol	0,11	0,11
fracción	% en peso	32	26
MFR	g/10'	88	91
Soluble en xileno	% en peso	3,1	2,9
2º Reactor (componente (B))			

ES 2 401 065 T3

Temperatura	°C	60	65
Presión	bar/g	18	18
H ₂ /C ₂ -	mol	0,17	0,18
C ₂ -//C ₂ - + C ₃ -	mol	0,16	0,16
Fracción	% en peso	24	24
Contenido de C ₂ - (copolímero)	% en peso	34	33
MFR	g/10'	8,9	7,8
Soluble en xileno	% en peso	39,1	42,3
3 ^{er} Reactor (componente (C))			
Temperatura	°C	60	65
Presión	bar/g	18	18
H ₂ /C ₂ -	mol	0,46	0,55
C ₂ -//C ₂ - + C ₃ -	mol	0,51	0,51
Fracción	% en peso	44	504
Contenido de C ₂ - (copolímero)	% en peso	70	70

Notas: C₃- = propileno; C₂- = etileno; fracción = cantidad de polímero producida en el reactor concernido; contenido de C₂- (copolímero) = contenido de etileno con respecto a copolímero preparado en el reactor concernido.

Tabla 2

Nº de ejemplo		1	2	1C
MFR L	g/10'	4,4	3,4	4,8
Soluble en xileno	% en peso	53,1	56,9	45,6
Contenido de C2-	% en peso	40,1	44,3	46,3
V.I.S.X.	dl/g	2,19	2,21	1,79

Notas: V.I.S.X. = Viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno

Preparación de mezcla de la composición de la mezcla madre con polímeros de propileno

5 Las composiciones estabilizadas de la mezcla madre preparadas de la forma que se describe anteriormente, arriba (a las que, en la parte que sigue de este documento, se les hará referencia como SMC – [del inglés, stabilized masterbatch compositions] -), se mezclan mediante extrusión, en las condiciones previamente descritas, arriba, con una composición de propileno heterofásica (a la que, en la parte que sigue de este documento, se le hará referencia como HPP – [del inglés, heterophasic polypropylene composition] -) y con los otros aditivos, los cuales se describirán abajo, a continuación, en las proporciones que se reportan, en la Tabla 3, la cual se facilita abajo, a continuación. Las propiedades de las composiciones finales de esta forma obtenidas, se reportan en la Tabla 3.

Componentes añadidos

- 15 1 PP-1: homopolímero de propileno, con un contenido del 3%, en peso, de fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, y que tiene un valor de MFR L de 120 g/10 minutos;
- 2 PP-2: homopolímero de propileno, con un contenido del 3%, en peso, de fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, y que tiene un valor de MFR L de 120 g/10 minutos;
- 20 3 Irganox® B 225; preparado a base de Irganox®, en un porcentaje de aproximadamente un 50%, y de Irgafos® 168, en un porcentaje del 50%.

En todos lo ejemplos, la cantidad de componente 3 añadida, es del 0,2%, en peso.

Tabla 3

SMC del EJEMPLO	1	2	1C
30 Cantidad de SMC (% en peso)	19,8	27,3	29,9
Cantidad de PP1 (% en peso)	19	20	25
Cantidad de PP2 (% en peso)	51	52	45
Módulo de flexión (MPa)	954	948	1005
Resistencia a la tracción de fluencia (MPa)	22,9	22,5	23,2
35 Alargamiento a la tracción de fluencia (%)	10	10,2	9,9
Resistencia a la tracción a la rotura (MPa)	16,5	16,5	19
Alargamiento a la rotura (%)	650	581	32
Resistencia al impacto IZOD, a 23°C (KJ/m ²)	6,8	6,8	3,9
Resistencia al impacto IZOD, a -20°C (KJ/m ²)	3,4	3,4	2,5
40 Resistencia al impacto IZOD, a -30°C (KJ/m ²)	3,3	3,6	2,4
Contracción lateral (%)	1,27	1,21	1,14
Contracción transversal (%)	1,34	1,27	1,23
(MFR g/10 minutos)	15,7	15	20,2

45

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de mezcla madre, la cual comprende, refiriéndose todas las cantidades a peso:

- 5 A) un porcentaje del 10 – 45% de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con uno o más comonómero(s), seleccionados entre etileno y alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde, R, es un alquilo de 2 – 8 átomos de carbono, copolímero éste, el cual contiene un porcentaje del 1 al 8% de comonómero(s),
 B) un porcentaje del 10 – 30%, de un copolímero de propileno con etileno, que contiene un porcentaje del 18 al 45%, de una forma preferible, un porcentaje del 28 al 45%, de una forma más preferible, del 28 al 40% de etileno;
 10 C) un porcentaje del 42 – 60%, de una forma preferible, un porcentaje del 44 – 60% y, de una forma más preferible, un porcentaje del 45 – 60%, de un copolímero de propileno con etileno, que contiene un porcentaje del 55 al 85%, de una forma preferible, un porcentaje del 65 – 75%, de etileno;

15 teniendo, dicha composición, un valor de MFR L, medido a temperatura de 230°C, con un carga de 2,16 kg, en concordancia con la norma ASTM D 1238, correspondiente a un valor que va desde 0,01 hasta 10 g/minutos, un valor de la viscosidad intrínseca $[\eta]_{\text{sol}}$, de la fracción soluble en xileno, a la temperatura ambiente, que va desde 1,5 a 2,5 dl/g, y un factor del valor de la relación $[\eta]_{\text{sol}}/\text{MFR L}$, igual o inferior a 6, de una forma preferible, igual o inferior a 2, en donde, la fracción soluble en xileno, se determina correspondientemente en concordancia con la descripción.

20 2.- La composición de mezcla madre de la reivindicación 1, en donde, el componente (A), tiene un valor de MFR L, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 70 hasta 130 g/10 minutos.

3.- Una composición de poliolefina termoplástica, la cual contiene la composición de mezcla madre de la reivindicación 1.

25 4.- La composición de poliolefina termoplástica de la reivindicación 3, en donde, los polímeros de olefina distintos a los que se encuentran contenidos en la composición de la mezcla madre, se seleccionan de entre el grupo consistente en:

- 30 1) homopolímeros de propileno cristalinos;
 2) copolímeros de propileno cristalinos con etileno y / o una α -olefina $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, en donde, el contenido total de comonómero, es de un porcentaje que va del 0,05 al 20%, en peso, con respecto al peso del copolímero;
 3) homopolímeros y copolímeros de etileno cristalinos, con propileno y / o una α -olefina $\text{C}_4\text{-C}_{10}$;
 35 4) copolímeros elastoméricos de etileno con propileno y / o una α -olefina $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, que contienen, opcionalmente, cantidades menores de un dieno;
 5) una composición elastomérica, termoplástica, que contiene uno o más de los homopolímeros de propileno y / o los copolímeros del punto 2), y una porción elastomérica que comprende uno o más de los copolímeros del punto 4), que contiene la citada porción elastomérica, en unas cantidades correspondientes a un porcentaje que va del 5 al 80%, en peso;
 40 6) mezclas de uno o más de los polímeros o copolímeros de los puntos 1) a 5).

5.- La composición de poliolefina termoplástica de la reivindicación 3, en donde, el contenido de la composición de mezcla madre, es de un porcentaje que va desde el 20% hasta el 60%, en peso, con respecto al peso total de la composición termoplástica.

45 6.- Un procedimiento para preparar la composición de la mezcla madre de la reivindicación 1, mediante una polimerización secuencial, que comprende por lo menos tres etapas secuenciales, en donde, los componentes (A), (B) y (C), se preparan en etapas separadas subsiguientes, operándose, en cada etapa, excepto en la primera etapa, en presencia del polímero formado y el catalizador utilizado en la etapa precedente.

50 7.- Parachoques y tableros que comprenden la mezcla madre de la composición 1.