

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 943**

51 Int. Cl.:

B29C 45/00 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10792840 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2516125**

54 Título: **Polipropileno heterofásico con equilibrio mejorado entre la rigidez y la transparencia**

30 Prioridad:

23.12.2009 EP 09015956

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

25.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOSHEV, PETAR;
BALAKANTHA, RAO, KONA;
JÄÄSKELÄINEN, PIRJO y
MALM, BO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 450 943 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 heterofásico con equilibrio mejorado entre la rigidez y la transparencia

5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico con un índice de fluidez bastante elevado, una rigidez elevada, propiedades de impacto aceptables y un equilibrio ventajoso entre la rigidez y la transparencia. Aún más, la presente invención también se refiere a un procedimiento para producir la composición de polipropileno de la presente invención, a un artículo fabricado de la composición de polipropileno de la presente invención y a la utilización de la composición de polipropileno de la presente invención para la fabricación de películas y artículos moldeados, tales como recipientes de plástico de pared delgada para el envasado.

10 En el campo de los envases de pared delgada del mercado del moldeo es de gran importancia tener un material de fluidez elevada con buenas propiedades mecánicas, es decir, rigidez y una resistencia al impacto aceptable. Es necesaria una buena capacidad de fluidez para conseguir una buena procesabilidad en diversos procedimientos de fabricación de artículos, por ejemplo, procedimientos de extrusión y moldeo, permitiendo, de este modo, la alta velocidad de producción requerida en este mercado de producción en masa. Las propiedades mecánicas también son críticas a la vista de los artículos de pared delgada. En particular, en el campo de los recipientes existe la necesidad de mantener el contenido, tal como el alimento, contenido en el mismo, así como de tener una rigidez suficiente para apilarse. Finalmente, los materiales también deben resistir los daños por compresión mecánica, que tienen lugar con frecuencia, por ejemplo, al dejar caer los artículos.

15 Aún más, la transparencia también debe ser aceptable. En particular, se desea un buen equilibrio entre la rigidez y la transparencia. Sin embargo, como mínimo, algunos de estos objetivos sólo se pueden conseguir a expensas de otros de estos objetivos.

20 En términos generales, un grado de cristalinidad elevado de las composiciones de polipropileno hace que el material sea bastante rígido, aunque también aumenta la turbidez. La cristalinidad está influida por la cantidad de comonomero contenido en el copolímero de propileno y por el peso molecular de las cadenas de polímero, es decir, por la distribución de pesos moleculares. Una mayor cantidad de comonomero significa una mayor interrupción de las unidades de polipropileno isotáctico y, por tanto, menos cristalinidad. Hasta cierto punto, esto implica propiedades ópticas mejoradas, es decir, mejores valores de turbidez. Sin embargo, de este modo se reduce la rigidez. Por lo tanto, el equilibrio entre la rigidez y la turbidez es de gran importancia.

25 Un peso molecular bastante bajo mejora la procesabilidad y la cristalinidad, por tanto, la rigidez, aunque se deteriora la resistencia al impacto.

30 Por lo tanto, un problema general para composiciones de polipropileno es conciliar los requisitos opuestos de procesabilidad, rigidez y resistencia al impacto elevadas y un buen rendimiento óptico, es decir, una turbidez baja.

35 La combinación de un material en fase matriz de homopolímero o copolímero de polipropileno con un material en fase dispersada de copolímero elastomérico de propileno y etileno (caucho EPR) es conocida en la técnica. Estos polipropilenos heterofásicos presentan a menudo una mejor resistencia al impacto debido a las partículas de caucho dispersadas en la fase de matriz. En particular, se mejora la resistencia al impacto a baja temperatura.

40 Dado que la fase matriz y la fase dispersada, por definición, no constituyen una fase homogénea, sino dos fases, el rendimiento óptico también puede verse afectado debido a la presencia de límites de fase en el material. Si las partículas de la fase dispersada son demasiado grandes, es decir, alcanzan la magnitud de la longitud de onda de la luz, los índices de refracción de la fase matriz y la fase dispersada ganan importancia. En el caso de poliolefinas, los índices de refracción de las dos fases pueden ajustarse mediante el control de la densidad de las dos fases. El tamaño de las partículas de la fase dispersa está influida, entre otras cosas, por el peso molecular o la viscosidad intrínseca de las dos fases. Por lo tanto, una tarea adicional es seleccionar cuidadosamente el peso molecular o la viscosidad intrínseca y/o la densidad de las diferentes fases.

45 El documento EP 373660 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico con una buena transparencia y una resistencia al impacto a baja temperatura mejorada que comprende un copolímero de propileno cristalino con etileno o una alfa-olefina y un copolímero elastomérico de propileno y etileno.

50 Al seguir desarrollando dichas composiciones heterofásicas, el documento EP 1659151 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico que comprende una matriz de homopolímero o copolímero de propileno y una fase dispersada que comprende dos fracciones de copolímero elastomérico de etileno y propileno que difieren en el contenido de etileno y la viscosidad intrínseca. Dicha composición comprende además un copolímero de etileno de baja densidad con un contenido de etileno, como mínimo, del 80% molar. Dichas composiciones son adecuadas para el moldeo y presentan un buen equilibrio entre la resistencia al impacto y la rigidez, una fluidez suficiente y buenas propiedades ópticas.

55 Sin embargo, aún existe la necesidad de una composición de polipropileno heterofásico que mantenga a la vez una

ES 2 450 943 T3

buena resistencia al impacto a baja temperatura y una fluidez mejorada, es decir, un índice de fluidez elevado, así como una buena rigidez y transparencia.

5 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un material de este tipo con un equilibrio mejorado de dichas propiedades.

De manera sorprendente actualmente, se ha observado que se pueden conseguir los objetivos anteriores mediante una composición de polipropileno heterofásico particular, que comprende

10 (A) el 40-70% en peso de una fracción de homopolímero de propileno,
(B) el 10-50% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno,
(C) el 1-20% en peso de una primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno,
(D) el 1-20% en peso de una segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno, y
15 (E) el 5-25% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad entre 905 y 925 kg/m³,

en la que

20 - la proporción de la viscosidad intrínseca de la fracción (A) con respecto a la viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B) combinadas es inferior a 0,9,
- el contenido de comonomero de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es hasta del 5% en peso,
- la primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C) tiene un contenido de etileno diferente de la segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D), y
25 - el MFR₂ de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 20 g/10 min, midiéndose los valores de MFR₂ según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

De manera preferente, el MFR₂ de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 30 g/10 min, de manera más preferente, como mínimo, 35 g/10 min.

30 El MFR₂ de la composición de polipropileno heterofásico habitualmente no será superior a 300 g/10 min.

La cantidad de fracción (A) en la composición de polipropileno heterofásico se encuentra, de manera preferente, en el intervalo del 45-65% en peso.

35 La cantidad de fracción (B) en la composición de polipropileno heterofásico se encuentra, de manera preferente, en el intervalo del 20-50% en peso.

La cantidad de fracción (C) en la composición de polipropileno heterofásico se encuentra, de manera preferente, en el intervalo del 5-20% en peso, de manera más preferente, en el intervalo del 5-15% en peso.

40 La cantidad de fracción (D) en la composición de polipropileno heterofásico se encuentra, de manera preferente, en el intervalo del 1-15% en peso, de manera más preferente, en el intervalo del 1-10% en peso.

45 La cantidad de fracción (E) en la composición de polipropileno heterofásico se encuentra, de manera preferente, en el intervalo del 10-20% en peso.

El contenido de comonomero de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es, en general, como mínimo, del 0,5% en peso, de manera preferente, como mínimo, del 1,0% en peso, de manera aún más preferente, como mínimo, del 2,5% en peso.

50 Los comonomeros preferentes particulares de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) se seleccionan entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de los mismos. Los más preferente es que el comonomero sea etileno.

55 De manera preferente, la proporción de la viscosidad intrínseca de la fracción (A) con respecto a la viscosidad intrínseca de las fracciones combinadas (A) y (B) es menor de 0,8, de manera aún más preferente menor de 0,7. Dicha proporción será habitualmente superior a 0,01.

60 De manera preferente, el MFR₂ de la fracción de homopolímero de propileno (A) es, como mínimo, de 45 g/10 min, de manera más preferente, como mínimo, de 100 g/10 min, de manera aún más preferente, como mínimo, de 200 g/10 min.

El MFR₂ de la fracción de homopolímero de propileno (A) habitualmente no será superior a 1.000 g/10 min.

65 De manera preferente, el MFR₂ de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) no es superior a 45 g/10 min, de manera más preferente, no es superior a 30 g/10 min, de manera aún más preferente, no es superior a 20 g/10

min.

El MFR₂ de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) habitualmente será, como mínimo, de 1 g/10 min.

5 De manera preferente, la fracción de homopolímero de propileno (A) tiene un valor de MFR₂ superior al de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B).

De manera preferente, la viscosidad intrínseca de cada una de las fracciones (C) y (D) de copolímero elastomérico de etileno y propileno no es superior a 2,0 dl/g, de manera más preferente, no es superior a 1,7 dl/g.

10 De manera preferente, la viscosidad intrínseca de cada una de las fracciones (C) y (D) de copolímero elastomérico de etileno y propileno es, como mínimo, de 0,8 dl/g, de manera más preferente, como mínimo, de 0,9 dl/g.

15 De manera preferente, el contenido de etileno de la primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C) es superior al contenido de etileno de la segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D).

20 De manera más preferente, la proporción entre el contenido de etileno de la fracción (C) y la fracción (D) es superior a 1,5.

De manera preferente, el contenido de etileno de cada una de las fracciones (C) y (D) de copolímero elastomérico de etileno y propileno es, como mínimo, del 15% en peso.

25 De manera preferente, el contenido de etileno de cada una de las fracciones (C) y (D) de copolímero elastomérico de etileno y propileno no es superior al 75% en peso.

De manera preferente, el contenido de etileno de la primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C) es, como mínimo, del 55% en peso.

30 De manera preferente, el contenido de etileno de la primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C) no es superior al 75% en peso.

De manera preferente, el contenido de etileno de la segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D) es, como mínimo, del 15% en peso.

35 De manera preferente, el contenido de etileno de la segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D) no es superior al 30% en peso.

40 De manera preferente, el índice de fluidez MFR₂ de dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) es, como mínimo, de 5 g/10 min. El MFR₂ de dicha fracción de homopolímero o copolímero (E) habitualmente no será superior a 100 g/10 min.

De manera preferente, dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) tiene un contenido de etileno, como mínimo, del 80% molar. De manera más preferente, dicha fracción (E) es una fracción de homopolímero de etileno.

45 Dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) contribuirá en gran medida a la fase dispersada y, por tanto, ajusta la densidad de la fase dispersada en vista de la densidad de la fase matriz que habitualmente es superior a la densidad de la fase dispersada.

50 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se puede definir adicionalmente mediante las fracciones analíticas que son solubles (XCS) e insolubles (XCU) en xileno, así como la fase amorfa (XS_{AM}). Dichas fracciones analíticas se pueden especificar adicionalmente.

55 De manera preferente, la viscosidad intrínseca de la fase amorfa de XS_{AM} es, como mínimo, de 0,8 dl/g, de manera más preferente, como mínimo, 0,9 dl/g.

De manera preferente, la viscosidad intrínseca de la fase amorfa XS_{AM} no es superior a 2,0 dl/g, de manera más preferente, no es superior a 1,5 dl/g.

60 De manera preferente, el contenido de etileno de la fase amorfa XS_{AM} es, como mínimo, del 40% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 45% en peso.

De manera preferente, el contenido de etileno de la fase amorfa de XS_{AM} no es superior al 75% en peso, de manera más preferente, no es superior al 70% en peso.

65 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se especifica adicionalmente mediante

- su distribución de grosor lamelar. Se ha establecido que se puede conseguir una estabilidad térmica más elevada en el caso en que el polímero comprenda, como mínimo, una cierta cantidad de lamelas de cristal grueso. La técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST) proporciona la posibilidad de determinar la distribución de grosor lamelar. Ciertas cantidades de fracciones poliméricas que funden a temperaturas bastante elevadas indican la presencia de lamelas gruesas, suministrándose la correlación respectiva mediante la ecuación conocida de Gibbs-Thompson.
- Por lo tanto, la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende, de manera preferente, entre el 45 y el 65% en peso de lámelas de cristal con un grosor, como mínimo, de 14,0 nm, tal como se determina mediante la técnica de SIST describe adicionalmente a continuación, de manera más preferente, entre el 50 y el 60% en peso.
- De manera preferente, el módulo de tracción de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 900 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 1.000 MPa.
- El módulo de tracción de la composición de polipropileno heterofásico habitualmente no será superior a 5.000 MPa.
- La resistencia al impacto Charpy con muescas de la composición de polipropileno heterofásico a 23°C se encuentra, de manera preferente, en el intervalo de 4,0 a 10,0 kJ/m².
- La resistencia al impacto Charpy con muescas de la composición de polipropileno heterofásico a 0°C se encuentra, de manera preferente, en el intervalo de 2,0 a 5,0 kJ/m².
- La resistencia al impacto Charpy con muescas de la composición de polipropileno heterofásico a -20°C se encuentra, de manera preferente, en el intervalo de 1,8 a 3,0 kJ/m².
- De manera preferente, la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico (muestras de placa moldeada por inyección de 1 mm) es inferior al 50%, de manera más preferente, inferior al 45%, de manera aún más preferente, inferior al 40%. La turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es habitualmente superior al 1%.
- De manera preferente, la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico (muestras de placa moldeada por inyección de 2 mm) es inferior al 80%, de manera más preferente, inferior al 75%, de manera aún más preferente, inferior al 70%. La turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es habitualmente superior al 1%.
- De manera preferente, la proporción entre el módulo de tracción y la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico (muestras de placa moldeada por inyección de 1 mm) es superior a 27,0, de manera más preferente, superior a 28,0, de manera aún más preferente, superior a 29,0. Dicha proporción será habitualmente no superior a 100.
- De manera preferente, la proporción entre el módulo de tracción y la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico (muestras en placa moldeada por inyección de 2 mm) es 15,0 o superior. Dicha proporción será habitualmente no superior a 50.
- La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, aparte de los componentes poliméricos, puede comprender componentes no poliméricos, por ejemplo, aditivos para diferentes objetivos. La totalidad de componentes poliméricos constituye la denominada resina de base.
- Habitualmente, se añade cualquier aditivo no polimérico a la resina de base mediante combinación.
- La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende dos fases que no son miscibles, es decir, una fase matriz y una fase dispersada. Esta definición y representación se basa en el aspecto final de la composición de polipropileno heterofásico.
- Sin embargo, una resina de base de una composición de polipropileno heterofásico no se prepara habitualmente mediante la mezcla (combinación o mezcla en un reactor) de dos fases que son idénticas a la fase matriz y la fase dispersada.
- En cambio, la resina de base se recibe mediante la mezcla (combinación o mezcla en un reactor), como mínimo, de dos resinas o fracciones poliméricas, en las que, como mínimo, una de dichas resinas o fracciones es un caucho de etileno y propileno y, como mínimo, una de dichas resinas o fracciones es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno.
- La mayor parte de dicha resina o fracción de caucho de etileno y propileno contribuirá a la fase dispersada de la resina de base. Por lo tanto, la fase dispersada se utiliza a menudo como sinónimo de la parte de caucho de etileno y propileno de una composición de polipropileno heterofásico.
- De manera similar, la mayor parte de la resina o fracción que comprende, como mínimo, una fracción de

homopolímero de propileno o una fracción de copolímero aleatorio de propileno, contribuirá a la fase matriz de la resina de base. Por lo tanto, la fase matriz se utiliza a menudo como sinónimo para la parte de homopolímero de propileno o de copolímero aleatorio de propileno de una composición de polipropileno heterofásico.

5 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende una fracción de homopolímero de propileno (A) y una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Tal como se ha indicado anteriormente, la mayor parte de dichas, como mínimo, dos fracciones contribuirán a la fase matriz.

10 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende, como mínimo, dos fracciones diferentes (C) y (D) de caucho de etileno y propileno. Tal como se ha indicado anteriormente, la mayor parte de dichas, como mínimo, dos fracciones contribuirán a la fase dispersada.

Dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) contribuirá en gran medida a la fase dispersada.

15 Tal como se ha indicado anteriormente, la fracción de homopolímero de propileno (A) tiene, de manera preferente, un valor de MFR_2 más elevado que el de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Por lo tanto, la fracción de homopolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) tienen, de manera preferente, un peso molecular promedio en peso diferente.

20 Por lo tanto, la fase matriz es, de manera preferente, multimodal, de manera más preferente, bimodal.

25 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende una fracción de homopolímero de propileno (A), una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) y dos fracciones (C) y (D) de caucho de etileno y propileno (C) y (D), tal como se ha definido anteriormente. En el caso que dichas, como mínimo, cuatro fracciones se preparen de forma individual y las resinas resultantes se combinen posteriormente, las propiedades de las cuatro fracciones se pueden medir directamente.

30 Sin embargo, es preferente, según la presente invención, que dichas, como mínimo, cuatro fracciones se produzcan en un reactor diferente cada una, cuyos reactores están conectados en serie, y cada fracción se produzca en presencia del producto del reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción.

35 De manera preferente, se añade la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) después de la mezcla (combinación o mezcla en un reactor) de dichas, como mínimo, cuatro fracciones (A) a (D) definidas anteriormente en la etapa de combinación.

40 De manera preferente, la composición de la presente invención comprende una fracción de homopolímero o copolímero de propileno recibida de una etapa de polimerización previa que se lleva a cabo antes de la polimerización de la primera fracción tal como se ha definido anteriormente. De manera más preferente, dicha fracción es una fracción de homopolímero de propileno.

45 Debido a la producción secuencial preferente de dichas, como mínimo, cuatro fracciones (A) a (D), no es posible medir cada una de las propiedades de cada una de dichas, como mínimo, cuatro fracciones descritas anteriormente.

En términos generales, no es posible dividir una resina de base o composición de polipropileno heterofásico final en las fracciones mediante las que construyó la resina base en el procedimiento de producción.

50 Por lo tanto, las propiedades de la composición final o de las fracciones que se pueden obtener directamente a partir de la composición final, como la fracción XCU, la fracción XCS y la fase amorfa XS_{AM} , se utilizan habitualmente para la caracterización.

55 La fracción XCU, la fracción XCS y la fase amorfa XS_{AM} son fracciones analíticas. Éstas no están estrechamente relacionadas con la fase matriz y la fase dispersada de la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, ni a dichas, como mínimo, cinco resinas o fracciones definidas anteriormente que contribuyen a la producción de la resina de base de la composición de polipropileno heterofásico, según con la presente invención.

60 Sin embargo, la fracción XCS proporciona una buena idea de la fase dispersa y, por lo tanto, también de dichas, como mínimo, dos fracciones (C) y (D) de caucho de etileno y propileno. Por lo tanto, la fracción XCU proporciona una buena idea de la fase matriz y, por tanto, también de la fracción de homopolímero de propileno (A) y de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Naturalmente, la fase matriz también contribuye en un menor grado a la fracción XCS, es decir, también es parte de la fracción de homopolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Adicionalmente, la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) contribuye a la fracción XCU.

65 La fase amorfa XS_{AM} se deriva de la fracción XCS. La fase amorfa XS_{AM} proporciona una idea incluso mejor de la fase dispersada y dichas, como mínimo, dos fracciones (C) y (D) de caucho de etileno y propileno.

La composición de polipropileno heterofásico comprende, de manera preferente, del 0,0001 al 3% en peso de un agente de nucleación.

5 Los agentes de nucleación preferentes son agentes de nucleación alfa, tales como talco, compuestos de vinilo polimerizados, tales como polivinilciclohexano, dibencilidesorbitol, 1,2,3-desoxi-4,6;5,7-bis (4-propilbenciliden)nonitol, benzoato de sodio, y di(alquilbenciliden)sorbitol, o mezclas de los mismos. El agente de nucleación alfa se añade habitualmente en cantidades pequeñas del 0,0001 al 1% en peso, de manera más preferente, del 0,001 al 0,7% en peso. Cuando se añade como agente de nucleación, el talco se añade, de manera preferente, en una cantidad del 10 0,05 al 3% en peso, de manera más preferente, del 0,1 al 2% en peso, de la manera más preferente, inferior al 1% en peso, basado en el peso de la composición de polímero total. Detalles adicionales sobre estos agentes de nucleación se pueden encontrar, por ejemplo, en los documentos WO 99/24479 y WO 99/24501.

15 Algunos agentes de nucleación o clarificantes preferentes son la sal disódica del ácido biciclo(2.2.1)heptano-2,3-dicarboxílico y la N-[3,5-bis-(2,2)-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2 -dimetil-propionamida.

La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, puede comprender además fracciones de poliolefina y también puede contener aditivos no poliméricos.

20 La expresión "multimodal", utilizada en el presente documento, se refiere a la modalidad del polímero, es decir, la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, la cual es el gráfico de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular. Tal como se explica en el presente documento, los componentes poliméricos de la presente invención se pueden producir en un procedimiento de etapas secuenciales utilizando reactores con una configuración en serie y trabajando a diferentes condiciones de reacción. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de pesos moleculares. Cuando las curvas de distribución de 25 pesos moleculares de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares del polímero final, esa curva puede mostrar dos o más máximos o, como mínimo, puede estar claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

30 La fase matriz también es multimodal, de manera preferente, bimodal, con respecto a la distribución de comonomero, ya que, en gran medida, está compuesta de una fracción de homopolímero de propileno (A) y una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), tal como se han definido anteriormente.

35 La fase dispersada también es multimodal, de manera preferente, bimodal, con respecto a la distribución de etileno, ya que, en gran medida, está compuesta, como mínimo, de dos fracciones (C) y (D) de caucho de etileno y propileno que tiene un contenido de etileno diferente.

40 La presente invención también da a conocer un procedimiento para la preparación de una composición de polipropileno heterofásico, que comprende la preparación de las fracciones (A), (B), (C) y (D), tal como se han definido anteriormente, en cualquier orden, en el que las fracciones se producen en diferentes reactores conectados en serie y cada fracción se produce en presencia del producto producido en el reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción. Dicho procedimiento incluye además la adición de la fracción (E) en un etapa de combinación.

45 La presente invención también se refiere a una composición de polipropileno heterofásico producida mediante un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, las realizaciones preferentes para el procedimiento son también válidas para la composición de polipropileno heterofásico producida mediante dicho procedimiento.

50 En una realización preferente del procedimiento, se produce una composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento.

55 De manera preferente, la mezcla de reacción de cada uno de los reactores se alimenta directamente al siguiente reactor en la cascada.

De manera preferente, la fracción de homopolímero de propileno (A) se produce en un reactor en masa, que, de manera aún más preferente, es un reactor de bucles.

60 De manera preferente, la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) se produce en un reactor de fase gaseosa.

De manera preferente, las dos fracciones (C) y (D) de caucho de etileno y propileno se producen cada una en un reactor de fase gaseosa.

65 De manera preferente, la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) se produce después de la fracción de homopolímero de propileno (A) y en presencia de la misma.

De manera preferente, la segunda fracción de caucho de etileno y propileno (D) se produce después de la primera fracción de caucho de etileno y propileno (C) y en presencia de la misma.

- 5 De manera preferente, las dos fracciones (C) y (D) de caucho de etileno y propileno se producen directamente una después de la otra y después de la fracción de homopolímero de propileno (A) y de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) y en presencia de las mismas.

10 Según una realización preferente particular, cada una de dichas fracciones (A) a (D) y, de manera opcional, fracciones adicionales, se producen en un reactor diferente, cuyos reactores están conectados en serie, y cada fracción se produce en presencia del producto del reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción, en el orden de la fracción de homopolímero de propileno (A), la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), la primera fracción de caucho de etileno y propileno (C), la segunda fracción de caucho de etileno y propileno (D), en la que la fracción de homopolímero de propileno (A) se produce en un reactor de bucles y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), la primera fracción de caucho de etileno y propileno (C) y la segunda fracción de caucho de etileno y propileno (D) en reactores de fase gaseosa.

20 De manera preferente, además, como primera etapa se lleva a cabo una polimerización previa de una fracción de homopolímero o copolímero de propileno.

Para la presente invención, se pueden utilizar reactores en masa y en fase gaseosa convencionales que se conocen habitualmente en el sector técnico pertinente. De manera preferente, los reactores en masa se utilizan en una disposición de bucles continuos, es decir, los denominados reactores de bucles.

25 El reactor de polimerización de fase gaseosa comprende, de manera preferente, uno o más lechos fluidizados verticales. El nitrógeno y los monómeros en el estado gaseoso, así como el catalizador, se alimentan, de manera preferente, al reactor y el producto sólido se extrae de manera continua o periódica, de manera preferente, de manera continua. El calor de reacción se disipa a través de la utilización del gas circulante que también sirve para fluidizar el lecho del polímero. No se utilizan disolventes, eliminando de este modo la necesidad de extracción, lavado y secado de disolventes.

30 Las condiciones para la preparación de las dos fracciones (A) y (B) se encuentran dentro de los límites de las condiciones convencionales para la preparación de homopolímeros de propileno y copolímeros aleatorios de propileno y se dan a conocer, por ejemplo, en el documento EP 2014714.

35 En general, las condiciones para la preparación de las fracciones de copolímero elastomérico se encuentran dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de caucho de etileno y propileno (EPM). Las condiciones habituales se dan a conocer, por ejemplo, en la Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering ("Enciclopedia de ciencia y diseño de polímeros"), segunda edición, volumen 6, pág. 545-558.

40 En el procedimiento se aplica un catalizador para la preparación de la composición de polipropileno. Este catalizador puede ser cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que, de manera preferente, sea capaz de catalizar la polimerización y la copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110°C, en particular de 60 a 110°C. De manera preferente, el catalizador comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento, que se puede utilizar a temperaturas de polimerización elevadas de 80°C o más. Algunos catalizadores adicionales preferentes son catalizadores de metaloceno.

45 Entre los donadores externos adecuados se incluyen dicitlopentildimetoxisilano (donador D), ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C), dietilaminotrietoxisilano (donador U).

50 La proporción de Al/Do puede variar de manera importante. Cuanto mayor es la proporción, mejor es la respuesta al H₂, permitiendo de este modo la producción de polímeros con valores más elevados de MFR₂, y, por tanto, con una fluidez más elevada. La proporción se encuentra habitualmente entre 2 y 60 mol/mol.

55 El catalizador está presente, de manera preferente, en la primera etapa de polimerización y se transfiere junto con el producto a etapas posteriores de polimerización.

60 En el documento EP 2014714 se da a conocer más información sobre catalizadores adecuados.

De manera preferente, el procedimiento de la presente invención comprende además la adición del 0,0001 al 3% en peso de un agente de nucleación en una etapa de combinación.

65 Además de los componentes descritos anteriormente, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención puede comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos y agentes de refuerzo o modificadores de impacto adicionales.

A continuación se indican aditivos opcionales: estabilizantes de procedimiento y térmicos, pigmentos y otros agentes colorantes, incluyendo negro de carbón, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, estabilizantes UV, eliminadores de ácidos.

5 Dependiendo del tipo de aditivo, éstos se pueden añadir en una cantidad del 0,001 al 2% en peso, basado en el peso de la composición de polipropileno.

10 El agente de nucleación y, de manera opcional, los aditivos adicionales se añaden a la resina de base de polipropileno heterofásico, la cual se recoge del reactor final de la serie de reactores, para generar la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención. En el caso de que la resina de base se prepare mediante combinación de dichas, como mínimo, cinco fracciones definidas anteriormente, se puede añadir cualquier aditivo junto con dicha etapa de combinación o después de la misma. En el caso de una mezcla en un reactor de las fracciones (A)-(D), se puede llevar a cabo la adición de cualquier aditivo junto con la adición de la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) o después de la misma.

15 De manera preferente, estos aditivos se mezclan en la composición antes o durante el procedimiento de extrusión en un procedimiento de combinación de una sola etapa. De manera alternativa, se puede formular un lote madre, en el que la resina de base de polipropileno heterofásico se mezcla primero con sólo algunos de los aditivos.

20 Para la mezcla, se puede utilizar un aparato de combinación o mezclado convencional, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o un extrusor de doble husillo. El extrusor de doble husillo puede ser corrotante o contrarrotante, de manera preferente corrotante. De manera preferente, la composición se preparará mediante la mezcla de los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura, que es suficientemente elevada para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones utilizadas en el funcionamiento del extrusor son conocidas en la técnica. Habitualmente, la temperatura se puede seleccionar del intervalo de 150 a 350°C. La presión utilizada para la extrusión es, de manera preferente, de 50 a 500 bar. Los materiales poliméricos recuperados del extrusor están habitualmente en forma de gránulos. A continuación, estos gránulos, de manera preferente, se procesan posteriormente, por ejemplo mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones de la presente invención.

25 Las composiciones de la presente invención se utilizan, de manera preferente, para la producción de artículos moldeados, de manera preferente, artículos moldeados por inyección o artículos moldeados por inyección, estirado y soplado (ISBM). De manera incluso más preferente es la utilización para la producción de recipientes de pared delgada y artículos de envasado, de manera preferente, tazas de plástico, menaje del hogar y envases de alimentos.

30 La presente invención también da a conocer artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención. De manera preferente, estos artículos se producen mediante moldeo por inyección o moldeo por inyección, estirado y soplado.

40 **Métodos de medición**

a) Peso Molecular

45 El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$, en la que M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un procedimiento basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters 150CV plus con 3 columnas HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal con patrones de PS con una MWD estrecha (la constante de Mark-Houwink $K: 9,54 \cdot 10^{-5}$ y $a: 0,725$ para PS, y $K: 1,91 \cdot 10^{-4}$ y $a: 0,725$ para PP). La proporción de M_w y M_n es una medida de la amplitud de la distribución, ya que cada uno está influido por el extremo opuesto de la "población".

b) Índice de fluidez

55 El índice de fluidez se mide como el MFR_2 según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga) para el polipropileno y según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de carga) para el polietileno y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto, de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero.

60 El MFR_2 de una fracción (B) producida en presencia de una fracción (A) se calcula utilizando los valores medidos de MFR_2 de la fracción (A) y la mezcla recibida después de producir la fracción (B) ("final"):

$$\frac{1}{(\log_{10} MFR_2 (final))} = \frac{\text{peso de la fracción (A)}}{(\log_{10} MFR_2 (A))} + \frac{\text{peso de la fracción (B)}}{(\log_{10} MFR_2 (B))}$$

65

c) Solubles en xileno y fase amorfa

La fracción soluble en xileno (XCS), tal como se define y describe en la presente invención, se determina de la siguiente manera: se disuelven 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se dejó reposar durante 30 minutos a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en un flujo de nitrógeno y el residuo se secó bajo vacío a 90°C hasta que se alcanzó un peso constante. A continuación, se puede determinar la fracción de solubles en xileno (% en peso) de la siguiente manera:

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

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

La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es por tanto igual al 100% en peso menos XCS.

La solución del segundo matraz de 100 ml se trató con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. Se filtró el precipitado y se secó en un horno de vacío a 90°C. Esta solución se puede utilizar a efectos de determinar la parte amorfa (AM) del polímero (% en peso) utilizando la siguiente ecuación:

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

en la que m_0 designa la cantidad inicial de polímero (g), m_1 define el peso de residuo (g), v_0 define el volumen inicial (ml) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (ml).

d) Contenido de comonomero

Se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de comonomero. La calibración se consiguió mediante correlación con el contenido de comonomero determinado mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

El procedimiento de calibración se realizó en base a los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia de RMN de ^{13}C de la manera convencional documentada en la bibliografía.

La cantidad de comonomero (N) se determinó como el porcentaje en peso (% en peso) a través de:

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

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonomero, R es la absorbancia máxima definida como la altura máxima del pico de referencia y siendo k_1 y k_2 las constantes lineales obtenidas mediante la calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). La absorbancia a 4324 cm^{-1} se utilizó como banda de referencia.

e) Temperatura de fusión, temperatura de cristalización

La temperatura de fusión T_f , la temperatura de cristalización T_c y el grado de cristalinidad se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de $3 \pm 0,5 \text{ mg}$ según la norma ISO 11357-3:1999. Las temperaturas de cristalización y fusión se obtienen durante un enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y barridos de calentamiento entre 30°C y 225°C . Se tomaron las temperaturas de fusión y cristalización como los picos de las endotermas y exotermas. El grado de cristalinidad se calcula mediante la comparación con el calor o fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g .

f) Técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST)

La cristalización isotérmica para el análisis por SIST se realizó en un DSC Mettler TA820 sobre muestras de $3 \pm 0,5 \text{ mg}$ al disminuir las temperaturas entre 200°C y 105°C tal como se describe también en el Journal of Applied Polymer Science, volumen 95, 1073-1081 (2005):

- (i) Las muestras se fundieron a 225°C durante 5 minutos,
- (ii) a continuación, se enfriaron con $80^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 145°C ,
- (iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145°C ,
- (iv) a continuación, se enfriaron con $80^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 135°C ,
- (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135°C ,
- (vi) a continuación, se enfriaron con $80^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 125°C ,

- (vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125°C,
 (viii) a continuación, se enfriaron con 80°C/min hasta 115°C,
 (ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115°C,
 (x) a continuación, se enfriaron con 80°C/min hasta 105°C, y
 (xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105°C.

5 Después de la última etapa, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente, y se obtuvo la curva de fusión mediante calentamiento de la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 200°C.

10 Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno. La entalpía de fusión se registra como una función de la temperatura y se evalúa a través de la medición de la entalpía de fusión de fracciones que funden dentro de los intervalos de temperatura.

15 La curva de fusión del material cristalizado de esta manera se puede utilizar para calcular la distribución del grosor de lamelas (véase la figura 1) según la ecuación de Gibbs-Thomson:

$$20 \quad T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right)$$

en la que $T_0 = 457 \text{ K}$, $\Delta H_0 = 184 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$, $\sigma = 0,049 \text{ J/m}^2$ y L es el grosor de lamela.

25 La entalpía de fusión [J/g] de cada fracción de la muestra de polímero, tal como se ha definido anteriormente, se obtiene de la siguiente manera: En general, la entalpía de fusión se calcula a partir del cociente del volumen de flujo de calor y el peso inicial de la muestra. El volumen de flujo de calor se registra como una función de la temperatura, es decir, la curva de fusión. El área por encima de cada mínimo (se incluyen también los hombros) de la curva de fusión representa su entalpía de fusión. Los límites de integración para cada área a calcular se definen mediante los
 30 máximos relativos (se incluyen también los hombros) y mediante los puntos de intersección de la línea base con la curva de fusión, en proximidad directa de cada mínimo de la curva de fusión.

La máximos, los mínimos y los hombros de la curva de fusión, así como las áreas, se determinan tal como se conoce a partir de las curvas de DSC. Por consiguiente, los máximos relativos se puede entender matemáticamente, es decir, un punto x^* es un máximo relativo de una función f si existe cierto $\varepsilon > 0$, de manera que $f(x^*) \geq f(x)$ para toda x con $|x-x^*| < \varepsilon$. Además, en el caso de los hombros, la primera derivada de la función (la curva de fusión medida) debe conducir a un máximo relativo en el máximo relativo de dicha función. Quedan excluidos los puntos de inflexión que se encuentran entre los dos extremos relativos.

40 g) Resistencia al impacto Charpy con muescas

El impacto Charpy con muescas se mide según la norma ISO 179/1eA a +23°C, y a 0°C y -20°C utilizando una probeta de ensayo moldeada por inyección (80 x 10 x 4 mm) tal como se produce según la norma ISO1873.

45 h) Resistencia a la tracción, módulo de tracción

La resistencia a la tracción, incluyendo la tensión de tracción en el límite elástico, la deformación en el límite elástico y el alargamiento a la rotura, se miden según la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 50 mm/min). El módulo de tracción se mide según la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta de 1 mm/min) utilizando probetas moldeadas por inyección según la norma ISO 527-2 (1B), producidas según la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, grosor de 4 mm).

i) Turbidez

55 La turbidez y la transparencia se determinan a partir de muestras de placa moldeada por inyección de 1 mm o 2 mm según la norma ASTM D1003.

j) Viscosidad intrínseca (IV)

60 El valor de la viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de IV, por ejemplo de la fase amorfa, se midieron según la norma ISO 1628-3.

k) Energía de punción

65 La energía de punción se mide en las pruebas de penetración biaxial según la norma ISO 6603-2 usando un tornillo lubricado sobre placas, 60 x 60 x 3 mm³, moldeadas por inyección según la norma ISO 1873-2, con una velocidad de

prueba de 4,4 m/s.

Ejemplos

- 5 Se han producido diez composiciones de polipropileno heterofásico en cuatro reactores conectados en serie. Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales, incluyendo las resinas finales, se proporcionan en las tablas 1-3. La tabla 1 contiene los valores para los ejemplos de la presente invención 1 y 2, las tablas 2 y 3 los valores correspondientes para los ejemplos comparativos 1-8.
- 10 Se han producido dos composiciones de polipropileno heterofásico adicionales en cuatro reactores conectados en serie, en los que en el último reactor se produce una fracción de polietileno. Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales, incluyendo las resinas finales, se proporcionan en la tabla 4, los ejemplos comparativos 9 y 10.
- 15 En cada uno de dichos ejemplos la primera fracción se ha producido en un reactor de bucles, las fracciones dos a cuatro se han producido en reactores de fase gaseosa.

Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales, naturalmente, no se miden en el material homogeneizado, sino en muestras del reactor (muestras aleatorias). Las propiedades de la resina final se miden sobre el material homogeneizado, el MFR₂ sobre los gránulos obtenidos del mismo.

El catalizador utilizado en los procedimientos de polimerización fue el catalizador comercial BCF20P (catalizador de Ziegler-Natta con el 1,9% en peso de Ti, tal como se describe en el documento EP 591224) de Borealis, con trietil-aluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donador.

La proporción de Al/donador D fue de 15,0 en los ejemplos 1 y 2, 10,2 en los ejemplos comparativos 1 y 2, 10,1 en los ejemplos comparativos 3-8, y 10,0 en los ejemplos comparativos 9 y 10.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Reactor de bucles		
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	280/0,91	250/0,93
Solubles en xileno/% en peso	2,6	2,6
Contenido de etileno/% en peso	0	0
División/% en peso	58	59
Reactor de fase gaseosa GPR ₁		
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	49/1,45	59/1,36
Solubles en xileno/% en peso	2,9	2,9
Contenido de etileno/% en peso	1,0	0,8
División/% en peso	42	41
Reactor de fase gaseosa GPR ₂		
MFR ₂ /g 10 min	45	50
Solubles en xileno/% en peso	12,4	11,5
Contenido de etileno X _{SAM} % en peso	63	63
Viscosidad intrínseca X _{SAM} /dl/g	1,0	1,1
Reactor de fase gaseosa GPR ₃		
MFR ₂ /g 10 min	39	40
Solubles en xileno/% en peso	15,7	16,1
Contenido de etileno X _{SAM} % en peso	49	50
Viscosidad intrínseca X _{SAM} /dl/g	0,9	1,0
Resina final		
MFR ₂ /g 10 min (gránulo)	36	44
Solubles en xileno/% en peso	16,6	15,6
Contenido de etileno X _{SAM} % en peso	50,4	-
Viscosidad intrínseca X _{SAM} /dl/g	1,1	1,2

Tabla 2:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Reactor de bucles				
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	92/1,18	78/1,22	71/1,25	71/1,25
Solubles en xileno/% en peso	1,8	2,0	2,2	2,0
Contenido de etileno/% en peso	0,0	0,0	0,9	1,6
División/% en peso	65	66	64	62
Reactor de fase gaseosa GPR₁				
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	69/1,26	63/1,29	55/1,33	73/1,25
Solubles en xileno/% en peso	1,5	2,0	2,1	2,4
Contenido de etileno/% en peso	0,0	0,0	1,0	1,0
División/% en peso	35	34	36	38
Reactor de fase gaseosa GPR₂				
MFR ₂ /g 10 min	66	56	46	47
Solubles en xileno/% en peso	11,4	11,4	11,5	12,4
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	59	60	64	65
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,1	1,2	1,2	1,2
Reactor de fase gaseosa GPR₃				
MFR ₂ /g 10 min	62	51	40	42
Solubles en xileno/% en peso	14,0	14,7	16,6	17,9
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	51	49	52	52
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,2	1,2	1,3	1,3
Resina final				
MFR ₂ /g 10 min (gránulo)	51	47	38	38
Solubles en xileno/% en peso	13,6	16,8	17,4	18,1
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	55,0	53,0	51,0	48,4
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,1	1,3	1,4	1,4

5 Tabla 3:

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Reactor de bucles				
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	40/1,43	43/1,41	45/1,39	-
Solubles en xileno/% en peso	2,1	2,4	2,4	3,2
Contenido de etileno/% en peso	0,8	1,0	0,7	0,6
División/% en peso	61	63	64	75
Reactor de fase gaseosa GPR₁				
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	43/1,41	33/1,50	34/1,49	37/1,46
Solubles en xileno/% en peso	2,3	2,0	2,0	2,5
Contenido de etileno/% en peso	0,7	0,6	0,8	0,8
División/% en peso	39	37	36	25
Reactor de fase gaseosa GPR₂				
MFR ₂ /g 10 min	34	30	33	33
Solubles en xileno/% en peso	12,6	13,7	10,4	7,9
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	63	62	61	62
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,1	1,2	1,2	1,3
Reactor de fase gaseosa GPR₃				
MFR ₂ /g 10 min	40	27	29	31
Solubles en xileno/% en peso	16,1	18,2	17,5	13,4
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	51	49	48	50
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,6	1,4	1,2	1,3
Resina final				
MFR ₂ /g 10 min (gránulo)	26	27	30	30
Solubles en xileno/% en peso	18,8	18,3	14,5	8,8
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	49,2	51,0	50,1	55,6
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,4	1,3	1,2	1,1

Tabla 4:

	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
Reactor de bucles		
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	64/1,29	85,0/1,20
Solubles en xileno/% en peso	1,6	1,6
Contenido de etileno/% en peso	0,0	0,0
División/% en peso	71	72
Reactor de fase gaseosa GPR ₁		
MFR ₂ /g 10 min/ IV/dl/g	67/1,27	80/1,22
Solubles en xileno/% en peso	1,2	1,2
Contenido de etileno/% en peso	0,0	0,0
División/% en peso	29	28
Reactor de fase gaseosa GPR ₂		
MFR ₂ /g 10 min	49	56
Solubles en xileno/% en peso	13,1	12,8
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	22,0	27,0
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,1	1,3
Reactor de fase gaseosa GPR ₃		
MFR ₂ /g 10 min	38,0	45,0
Solubles en xileno/% en peso	11,0	10,0
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	21,0	22,0
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,5	1,2
Resina final		
MFR ₂ /g 10 min (gránulo)	45,0	45,0
Solubles en xileno/% en peso	13,3	12,1
Contenido de etileno XS _{AM} % en peso	26,5	22,7
Viscosidad intrínseca XS _{AM} /dl/g	1,5	1,8

- 5 La división entre el reactor de bucles y el primer reactor de fase gaseosa se proporciona en las tablas 1-4. El peso relativo de las fracciones de tres y cuatro producidas en el segundo y tercer reactor de fase gaseosa es fácilmente derivable del contenido de solubles en xileno. Las fracciones tres y cuatro son fracciones de caucho que son totalmente solubles en xileno. La diferencia con el valor de las primeras dos fracciones proporciona información sobre el peso relativo de dichas fracciones de caucho.
- 10 Los ejemplos comparativos 1, 2, 9 y 10 difieren de los ejemplos 1 y 2, según la presente invención, en que ambos componentes de la matriz (A) y (B) se refieren a fracciones de homopolímero de propileno, mientras que ambos componentes de la matriz (A) y (B) de ejemplos comparativos 3, 5, 7 y 8 se refieren a las fracciones de copolímero aleatorio de etileno y propileno. Los ejemplos comparativos 4 y 6 incluyen una fracción de copolímero aleatorio de etileno y propileno polimerizado en el reactor de bucles y una fracción de homopolímero de propileno polimerizado
- 15 en el primer reactor de fase gaseosa (GPR₁) como componentes de la matriz. De este modo, los ejemplos comparativos 4 y 6 difieren de los ejemplos 1 y 2, según la presente invención, en que la fracción de homopolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) de la fase matriz tienen la misma viscosidad intrínseca (ejemplo comparativo 4) o la viscosidad intrínseca de la fracción de homopolímero de propileno (A) es incluso superior a la de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (ejemplo comparativo 6).
- 20 Se ha añadido el mismo grupo de aditivos a las resinas obtenidas del reactor final en los ejemplos 1 y 2 y en los ejemplos comparativos 1 -8. El grupo de aditivos añadidos a las resinas de los ejemplos comparativos 9 y 10 fue similar, pero no contenía polietileno adicional. La tabla 5 proporciona una visión general sobre los aditivos. Lo restante en cada una de las composiciones (100% en peso en total) es la resina respectiva que se obtiene del reactor final.
- 25 Irganox 1010 es pentaeritritil-tetrakis (3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, número CAS 6683-19-8.
- 30 Irgafos 168 es tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato, número CAS 31570-04-4.
- El estearato de calcio fue suministrado por Croda Polymer Additives, número CAS 1592-23-0.
- GMS (suministrado por Croda Polymer Additives) es un éster de glicerol de ácido esteárico, número CAS 97593-29-8.
- 35 Millad 3988 (suministrado por Milliken Inc.) es 1,3 : 2,4 bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, número CAS 135861-56-2.
- CA9150 es un homopolímero de etileno de baja densidad que tiene un MFR₂ de 15 g/10 min y una densidad de 915 kg/m³ y está disponible comercialmente en Borealis.
- 40

Tabla 5: Aditivos añadidos a resinas obtenidas del reactor final

	Ejemplos 1 y 2, Ejemplos comparativos 1-8	Ejemplos comparativos 9 y 10
Irganox 1010/ppm	531	531
Irgafos 168/ppm	531	531
Estearato de calcio/ppm	531	531
Millad 3988/ppm	1807	1807
GMS/ppm	800	800
CA9150/% en peso	15	-

Las propiedades de las composiciones de polipropileno heterofásico finales se muestran en las tablas 6-9.

- 5 Una comparación de varios valores de los ejemplos muestra el equilibrio mejorado de las propiedades de las composiciones según la presente invención.
- 10 La fluidez mostrada por el valor de MFR₂ es comparable, por un lado, en los ejemplos 1 y 2 y, por otro lado, en los ejemplos comparativos 2, 3 y 4. Sin embargo, se mejora la rigidez mostrada por el módulo de tracción (ejemplo 1, ejemplos comparativos 3 y 4) o es comparable (ejemplo 2, ejemplo comparativo 2) y, al mismo tiempo, los valores de turbidez son inferiores en los ejemplos de la presente invención, lo cual significa una mejora en el rendimiento óptico. La comparación también muestra que la resistencia al impacto es comparable.
- 15 El ejemplo comparativo 1 muestra una fluidez aún superior junto con una rigidez superior, pero también valores de turbidez superiores y propiedades de impacto peores.

Tabla 6:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
MFR ₂ /g/10 min	36	44
T _i /°C	162	162
T _c /°C	129	130
Charpy/kJ/m ² , 23°C	5,8	5,8
Charpy/kJ/m ² , 0°C	4,8	4,0
Charpy/kJ/m ² , -20°C	2,0	1,9
Módulo de tracción/MPa	1060	1080
Turbidez/%, placas de 2 mm	69	69
Turbidez/%, placas de 1 mm	36	37

20

Tabla 7:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
MFR ₂ /g/10 min	51	47	38	38
T _i /°C	165	165	160	159
T _c /°C	125	125	122	122
Charpy/kJ/m ² , 23°C	3,9	4,9	5,4	5,5
Charpy/kJ/m ² , 0°C	2,2	2,7	3,5	3,6
Charpy/kJ/m ² , -20°C	1,3	2,0	2,3	2,0
Módulo de tracción/MPa	1230	1115	920	945
Turbidez/%, placas de 2 mm	83	88	85	86
Turbidez/%, placas de 1 mm	49	55	51	51

Tabla 8:

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
MFR ₂ /g/10 min	26	27	30	30
T _i /°C	158	160	159	159
T _c /°C	122	128	122	121
Charpy/kJ/m ² , 23°C	7,7	8,6	6,6	4,0
Charpy/kJ/m ² , 0°C	5,4	6,0	4,3	2,6
Charpy/kJ/m ² , -20°C	2,2	2,9	2,3	1,2
Módulo de tracción/MPa	935	975	1050	1180
Turbidez/%, placas de 2 mm	81	70	83	80
Turbidez/%, placas de 1 mm	45	38	48	46

Tabla 9:

	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
MFR ₂ /g/10 min	45	45
T _i /°C	162	-
T _c /°C	129	-
Charpy/kJ/m ² , 23°C	6,2	6,3
Charpy/kJ/m ² , 0°C	-	-
Charpy/kJ/m ² , -20°C	3,6	2,8
Módulo de tracción/MPa	1460	1520
Turbidez/%, placas de 2 mm	100	100
Turbidez/%, placas de 1 mm	99	98

Los ejemplos comparativos 5 a 8 muestran todos una fluidez ligeramente inferior. Las propiedades de rigidez y de impacto son aceptables. Sin embargo, los valores de turbidez son peores (ejemplos comparativos 5, 7 y 8). El ejemplo comparativo 6 también muestra buenos valores de turbidez, pero combinado con una fluidez y rigidez inferiores.

Los ejemplos comparativos 9 y 10 muestran una fluidez comparable con la del ejemplo 2 de la presente invención. Las propiedades de rigidez e impacto son buenas, pero los valores de turbidez son inferiores.

Por lo tanto, sólo las composiciones según la presente invención pueden proporcionar un equilibrio mejorado de propiedades.

Las propiedades mejoradas de las composiciones heterofásicas de la presente invención se establecen, entre otras cosas, por la combinación de una fracción de homopolímero de propileno y una fracción de copolímero aleatorio de propileno que juntas forman la fase de matriz en los ejemplos 1 y 2 de la presente invención.

Esta combinación particular proporciona una distribución habitual del grosor de lamelas que se determina con la técnica de segregación isotérmica por etapas (SIST).

La figura 1 muestra los resultados para el ejemplo 2 de la presente invención y los ejemplos comparativos 3 y 9.

La fase matriz de la composición heterofásica del ejemplo 2 comprende una fracción de homopolímero de propileno y una fracción de copolímero aleatorio de propileno, mientras que las fases matriz de las composiciones heterofásicas de los ejemplos comparativos 3 y 9 comprenden una fracción de copolímero aleatorio de propileno o una fracción de homopolímero de propileno, respectivamente (véanse las tablas 1, 2 y 4).

Estos resultados son una buena medida de las diferentes propiedades de las resinas. El contenido de etileno en la fase matriz es muy similar en las composiciones del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 3 (véanse las tablas 1 y 2, los valores para GPR₁). Sin embargo, la distribución del comonomero de etileno es, naturalmente, diferente, lo cual produce una mayor cantidad de lamelas más gruesas en el ejemplo de la presente invención. La fracción más alta de lamelas más gruesas se encuentra en el ejemplo comparativo 9, ya que la matriz comprende únicamente una fracción de homopolímero de propileno.

Los ejemplos comparativos 1 y 2 se han producido sin la adición de comonomero en los dos primeros reactores. Por lo tanto, la "fase matriz" es un homopolímero. Esto significa una temperatura de fusión y una rigidez elevadas, pero propiedades de impacto y turbidez inferiores.

Los ejemplos comparativos 3 a 8 se han producido con la adición de comonomero en ambos de los dos primeros reactores. Por lo tanto, la "fase matriz" es un copolímero aleatorio. Esto significa una temperatura de fusión inferior y una tendencia a una rigidez inferior y mejores propiedades de impacto y turbidez. Dichos ejemplos varían

ligeramente en el contenido de etileno y también en la división del tercer y el reactor sucesivo. Dichas variaciones no pueden lograr un equilibrio de propiedades como en los ejemplos de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno heterofásico, que comprende
- 5 (A) el 40-70% en peso de una fracción de homopolímero de propileno,
 (B) el 10-50% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno,
 (C) el 1-20% en peso de una primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno,
 (D) el 1-20% en peso de una segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno, y
 10 (E) el 5-25% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad entre 905 y 925 kg/m³,
- en la que
- 15 - la proporción de la viscosidad intrínseca de la fracción (A) con respecto a la viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B) combinadas es inferior a 0,9,
 - el contenido de comonomero de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es hasta del 5% en peso,
 - la primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C) tiene un contenido de etileno diferente de la segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D), y
 20 - el MFR₂ de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 20 g/10 min, midiéndose los valores de MFR₂ según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).
2. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1, que comprende entre el 45 y el 65% en peso de lamelas de cristal con un grosor, como mínimo, de 14,0 nm, medido mediante segregación isotérmica por etapas.
- 25 3. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el módulo de tracción de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 900 MPa.
4. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es inferior al 50% medida sobre muestras de placa moldeada por inyección de 1 mm.
- 30 5. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es inferior al 80% medida sobre muestras de placa moldeada por inyección de 2 mm.
- 35 6. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción entre el módulo de tracción y la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es superior a 27,0, midiéndose la turbidez sobre muestras de placa moldeada por inyección de 1 mm.
- 40 7. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción entre el módulo de tracción y la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es 15 o superior, midiéndose la turbidez sobre muestras de placa moldeada por inyección de 2 mm.
- 45 8. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción entre el contenido de etileno de la fracción (C) y la fracción (D) es superior a 1,5.
9. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 0,0001 al 3% en peso de un agente de nucleación.
- 50 10. Procedimiento para la preparación de una composición de polipropileno heterofásico, que comprende las siguientes etapas en cualquier orden:
- (i) preparación del 40-70% en peso de una fracción de homopolímero de propileno (A),
 (ii) preparación del 10-50% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B),
 55 (iii) preparación del 1-20% en peso de una primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C),
 (iv) preparación del 1-20% en peso de una segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D),
- en el que
- 60 - la proporción de la viscosidad intrínseca de la fracción (A) con respecto a la viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B) combinadas es inferior a 0,9,
 - el contenido de comonomero de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es hasta del 5% en peso,
 - la primera fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (C) tiene un contenido de etileno diferente de la segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno y propileno (D), y
 65 - el MFR₂ de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 20 g/10 min, midiéndose los valores de MFR₂ según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga),

en el que las fracciones (A), (B), (C) y (D) se producen en diferentes reactores conectados en serie y cada fracción se produce en presencia del producto producido en el reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción, y

5 en el que el procedimiento comprende además añadir del 5 al 25% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno (E) que tiene una densidad entre 905 y 925 kg/m³ en una etapa de combinación.

10 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, que comprende además añadir del 0,0001 al 3% en peso de un agente de nucleación en una etapa de combinación.

12. Utilización de una composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para la producción de artículos moldeados.

15 13. Artículo que comprende una composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

14. Artículo, según la reivindicación 13, en el que el artículo se ha fabricado mediante moldeo por inyección.

20 15. Artículo, según la reivindicación 13, en el que el artículo se ha fabricado mediante moldeo por inyección, estirado y soplado.

Figura 1:

