(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 536 254**

(51) Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)
C08F 8/50 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2006** **E 06013615 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015** **EP 1873173**

(54) Título: **Copolímero de polipropileno al azar con alto flujo del fundido**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MYHRE, ELINA y
JÄÄSKELÄINEN, PIRJO

(74) Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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).

ES 2 536 254 T3

DESCRIPCIÓN

Copolímero de polipropileno al azar con alto flujo del fundido

La presente invención se refiere a una composición de polímero, que comprende un polímero de propileno con una alta velocidad de flujo del fundido, que proporciona un buen equilibrio de propiedades habitualmente en conflicto, tales como transparencia, rigidez y fluidez. La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar una composición de polímero de este tipo y al uso de la composición de polímero para preparar productos moldeados.

Técnica anterior

Se usan en gran medida polímeros de propileno para aplicaciones de envasado, incluyendo películas y láminas así como productos moldeados, en particular recipientes rígidos de pared delgada. Las áreas típicas en las que se emplean tales materiales de envasado de polímero de propileno son el área de alimentos, en particular productos de consumo, tales como alimentos preparados, productos de confitería y panadería, alimentos congelados, helados, productos lácteos y de grasa amarilla, así como productos cotidianos, frutas, especias, marisco y alimentos para animales de compañía, así como otras áreas, tales como en la industria química o la industria de cosméticos y productos domésticos, en las que se emplean materiales de envasado de polímero de propileno para envasar productos químicos, pinturas, adhesivos, productos químicos domésticos así como cosméticos.

En el campo del envasado, se imponen altos requisitos sobre diversas propiedades del material de envasado, propiedades que algunas veces entran en conflicto. Por supuesto es necesario que los materiales de envasado proporcionen una integridad mecánica suficiente, tal como rigidez, propiedades de impacto, etc. con el fin de permitir un envasado seguro de los diversos productos. Al mismo tiempo, el aspecto del producto envasado está haciéndose cada vez más importante, de modo que también las propiedades ópticas, incluyendo color estable, baja tendencia a la alteración del color y transparencia están volviéndose más importantes. Además, la mayoría de los materiales de envasado mencionados anteriormente son productos en masa de modo que también se requiere una alta velocidad de producción para tales productos, lo que aumenta la demanda de materiales que tengan una fluidez suficiente para los diversos métodos de fabricación, incluyendo moldeo por soplado, moldeo por inyección, procedimientos de colada y formación de espuma así como procedimientos de extrusión y termoconformado. En este sentido, tiene que tenerse en cuente además que, en particular, las propiedades ópticas y las propiedades mecánicas a menudo entran en conflicto, es decir el aumento de una de esas propiedades lo más a menudo conduce a la disminución de la otra.

Por consiguiente, hay una alta demanda de materiales de envasado, en particular polímeros de propileno, que proporcionen un buen equilibrio de propiedades, tales como fluidez, propiedades mecánicas y propiedades ópticas.

El documento EP 1544219 A1 da a conocer polipropilenos con resistencia al impacto que se degradan con un peróxido de dialquilo lineal a tasas de degradación de más de 5. El polipropileno sometido a tal degradación es preferiblemente un copolímero heterofásico con un contenido en etileno de hasta el 20% en peso. Los productos obtenidos se describen como adecuados para envases de pared delgada con buenas propiedades mecánicas, que no requieren modificadores elastoméricos.

El documento WO 02/12384 A1 describe la degradación de polímeros de propileno con un peróxido específico, concretamente peróxido de di-t-amilo. La ventaja de usar este peróxido según la divulgación en el documento WO 02/12384 A1 es la posibilidad de obtener productos con perfiles de olor aceptables.

El documento US 3.607.987 da a conocer una composición de recubrimiento que comprende una combinación de un copolímero de etileno y propileno con viscosidad reducida y un homopolímero de etileno.

Objeto de la presente invención

En vista de los inconvenientes asociados con los productos de la técnica anterior tal como se comentó anteriormente, el objeto de la presente invención es proporcionar un polímero de propileno, en particular adecuado para aplicaciones de envasado, que proporciona un equilibrio de propiedades satisfactorio, en particular propiedades mecánicas y ópticas, así como propiedades referentes a la procesabilidad, tales como fluidez.

Breve descripción de la presente invención

La presente invención soluciona el objeto anterior proporcionando una composición de polímero tal como se define en la reivindicación 1. La presente invención proporciona además una composición de polímero tal como se define en la reivindicación 4. En las respectivas reivindicaciones dependientes así como en la siguiente descripción se describen realizaciones preferidas. La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar una composición de polímero, productos moldeados, preparados a partir de la composición de polímero según la presente invención y el uso de una composición de polímero según la presente invención para preparar productos moldeados tal como se define en las reivindicaciones 6, 7 y 11, respectivamente. En las reivindicaciones dependientes así como en la siguiente descripción se definen de nuevo realizaciones preferidas.

Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, el valor de MFR_2 del polímero de propileno según la presente invención es de desde 70 hasta 150, más preferiblemente desde 75 hasta 130 y, en particular, desde 80 hasta 120 (g/10 min). Velocidades de flujo del fundido dentro del intervalo tal como se proporciona por el polímero de propileno según la presente invención permiten la preparación de artículos de pared delgada con geometrías complejas con alta precisión y velocidades de producción completamente satisfactorias, puesto que la composición de polímero según la presente invención proporciona una fluidez muy buena en la fase fundida. Esto demuestra ya una clara ventaja de la composición de polímero según la presente invención con respecto a los materiales de la técnica anterior.

Además, el polímero de propileno es un copolímero al azar, en el que el comonómero es preferiblemente al menos un miembro seleccionado del grupo de etileno y α-olefinas C_4-C_{20}, preferiblemente etileno y α-olefinas C_4-C_{10}, en particular preferiblemente etileno. El polímero de propileno según la presente invención comprende normalmente sólo un comonómero, pero la presente invención también prevé el uso de dos o más comonómeros en mezcla.

El contenido en comonómeros en el polímero de propileno según la presente invención asciende normalmente a desde el 1 hasta el 7% en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 7% en peso y en particular desde el 2 hasta el 6% en peso.

Un polímero de propileno preferido particular que va a emplearse según la presente invención es un copolímero de propileno al azar que comprende etileno como único comonómero, en cantidades ilustradas anteriormente y en realizaciones también desde el 2,5 hasta el 4% en peso, tal como el 2,5 o el 3,5% en peso.

Sorprendentemente, los inventores de la presente solicitud han encontrado que un polímero de propileno tal como se define en la reivindicación 1 no sólo proporciona la procesabilidad deseada, permitiendo, tal como se explicó anteriormente, la preparación de artículos de pared delgada con geometrías complejas, sino que también proporciona, en comparación con la técnica anterior, un equilibrio superior de propiedades mecánicas y ópticas, tales como, en particular, rigidez, propiedades de impacto y transparencia. Este equilibrio de propiedades mejorado se ilustra adicionalmente en los ejemplos proporcionados adicionalmente a continuación.

Tal como se indicó anteriormente, el polímero de propileno según la presente invención es un copolímero al azar. Según la presente invención, se prevé usar polímeros de propileno unimodales así como multimodales, en particular bimodales. Los polímeros de propileno bimodales previstos por la presente invención pueden ser bimodales con respecto a la distribución de peso molecular, tal como se expresa por ejemplo por la velocidad de flujo del fundido y/o bimodales con respecto al contenido en comonómeros. Preferiblemente, el polímero de propileno según la presente invención no es un polímero de propileno heterofásico.

La composición de polímero según la presente invención también puede comprender componentes adicionales, tales como aditivos habituales y otros componentes poliméricos, que pueden seleccionarse dependiendo del tipo de uso final deseado. La composición de polímero según la presente invención puede comprender en particular un agente de nucleación, que puede incluirse en la composición de polímero en una cantidad de desde 400 hasta 3000 ppm (en peso) en relación con la cantidad de polímero de propileno.

Ejemplos típicos de agentes de nucleación son agentes de nucleación derivados de fosfato, agentes de nucleación derivados de sorbitol, sales metálicas de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, agentes de nucleación inorgánicos, en particular talco, así como agente de nucleación polimérico.

Agentes de nucleación derivados de sorbitol preferidos son agentes de nucleación tales como los comercializados con el nombre comercial Millad, por ejemplo Millad 3988 de Milliken.

Agentes de nucleación poliméricos preferidos son polímeros obtenibles mediante polimerización de un compuesto de vinilo que tiene la fórmula $CH_2CHCHR_1R_2$, en la que R_1 y R_2, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un sistema de anillos condensados o un anillo saturado o insaturado o aromático, opcionalmente sustituido, en el que el anillo del resto de anillos condensados contiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un sistema de anillos condensados o un anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros, o representan independientemente un alcano C_4-C_{30} lineal o ramificado, alcano C_4-C_{30}, cicloalcano C_4-C_{20} o anillo aromático C_4-C_{20}. Lo más preferiblemente, el agente de nucleación polimérico es un polímero de vinil-ciclohexano.

Pueden incorporarse agentes de nucleación tal como se ilustró anteriormente en la composición de polímero o bien mediante procedimientos tras la polimerización, incluyendo el mezclado del agente de nucleación usando la tecnología de lote maestro, o bien el agente de nucleación puede estar ya presente durante la preparación, es decir la polimerización del polímero de propileno, usando, por ejemplo, catalizadores de polimerización adaptados adecuadamente, normalmente catalizadores que se han sometido a una prepolimerización en presencia, por ejemplo, de un compuesto de vinilo tal como se definió anteriormente. Usando esta tecnología, pueden incorporarse cantidades adecuadas de agente de nucleación polimérico en particular en el polímero de propileno, con una distribución muy regular y uniforme. Puede hacerse referencia en este sentido a la divulgación en los documentos WO 99/24478, WO 99/224479 y WO 00/68315.

La presente invención también proporciona una composición de polímero que comprende un polímero de propileno, en la que el polímero de propileno presenta una propiedad de flujo, tal como se mide en una prueba de flujo en espiral descrita adicionalmente a continuación, de más de 26 cm a 600 bar, más de 35 cm a 1000 bar, más 45 cm a 1400 bar. En las reivindicaciones dependientes se definen realizaciones preferidas de esta composición de polímero y se describen en la presente memoria descriptiva en relación con la composición de polímero según la reivindicación 1. La composición de polímero de esta realización de la presente invención proporciona las mismas mejoras con respecto a la los materiales de la técnica anterior que se explicaron anteriormente, en particular el equilibrio de propiedades mejorado referente a las propiedades de flujo (velocidad de producción y precisión de producción) así como propiedades ópticas y mecánicas.

Más preferiblemente, el polímero de propileno según esta realización presenta unas propiedades de flujo, medidas tal como se indicó anteriormente, de 29 cm o más a 600 bar, de 40 cm o más a 1000 bar y de 49 cm o más a 1400 bar.

Normalmente, la composición de polímero según la presente invención proporciona artículos moldeados que tienen propiedades ópticas muy satisfactorias, tal como se ilustra por los valores de opacidad (determinados con probetas moldeadas que tienen un grosor de 1 mm, preparadas y sometidas a prueba tal como se describe adicionalmente a continuación) de menos del 30%, preferiblemente menos del 20% y más preferiblemente menos del 15%. La composición de polímero según la presente invención proporciona normalmente propiedades mecánicas satisfactorias adicionales, tales como valores para el módulo de tracción (determinado tal como se describe adicionalmente a continuación) de desde 250 hasta 1600, preferiblemente de 250 a 1400 y más preferiblemente desde 350 hasta 1400 (MPa), altura de caída de más de 0,8 m, preferiblemente más de 0,9 m, lo más preferiblemente más de 1 m y carga superior de más de 190 N, más preferiblemente más de 200 N, lo más preferiblemente más de 220 N. El polímero de propileno según la presente invención tiene normalmente una temperatura de fusión (Tf; ºC; determinada tal como se describe a continuación) de desde 130 hasta 160, preferiblemente de 130 a 155 y más preferiblemente desde 135 hasta 155. Por consiguiente, el polímero de propileno permite una procesabilidad satisfactoria, requiriendo en particular temperaturas para la preparación de artículos moldeados que no son perjudiciales para la composición de polímero o para ninguno de los aditivos habituales empleados con la misma.

Tal como ya se identificó anteriormente, la composición de polímero según la presente invención, en particular, es adecuada para preparar artículos moldeados, en particular mediante procedimientos de moldeo por inyección, en los que los artículos moldeados, en particular, son productos de envasado de pared delgada que pueden tener una geometría compleja. Con los artículos de pared delgada la presente solicitud pretende describir artículos que comprenden al menos una parte que tiene un grosor de pared de menos de 1,5 mm, o que tienen una razón de longitud de flujo con respecto a grosor de pared de más de 200.

Tal como se define en la reivindicación 6, la composición de polímero según la presente invención, en particular, puede obtenerse sometiendo un polímero de propileno a reducción de la viscosidad, preferiblemente a razones de reducción de la viscosidad (razón de reducción de la viscosidad: MFR_2 final dividida entre MFR_2 inicial) de desde 6,5 hasta 15, en la que el polímero de propileno que va a emplearse según la presente invención es un copolímero al azar tal como se define en el presente documento. Sorprendentemente, se ha encontrado que someter un polímero de propileno tal como se define en el presente documento a reducción de la viscosidad proporciona la composición de polímero tal como se define en el presente documento, que tiene en particular el equilibrio de propiedades mecánicas, propiedades ópticas y propiedades de procesamiento altamente deseable, que permite en particular, tal como se explicó anteriormente, la preparación de artículos de envasado de pared delgada que tienen geometrías complejas mediante moldeo por inyección con alta precisión y altas velocidades de producción. Al contrario que los homopolímeros de propileno, la presente invención proporciona el hallazgo sorprendente de que el equilibrio de propiedades deseado puede obtenerse cuando se usan polímeros de propileno tal como se define en el presente documento. Los homopolímeros de propileno conocidos a partir de la técnica muestran claramente una degradación del equilibrio de propiedades cuando se someten los homopolímeros de propileno a reducción de la viscosidad.

Por consiguiente, la presente invención proporciona además, tal como ya se indicó anteriormente, una composición de polímero obtenible mediante reducción de la viscosidad de un polímero de propileno a una razón de reducción de la viscosidad normalmente de desde 6,5 hasta 15, en la que el polímero de propileno es un copolímero al azar, tal como se define en la reivindicación 10.

La razón de reducción de la viscosidad que va a emplearse según la presente invención es más preferiblemente de desde 7 hasta 15, en particular desde 10 hasta 15.

La reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención prevé una reducción de la viscosidad química usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxido. Agentes de reducción de la viscosidad típicos son, en particular, peróxido comercializado con los nombres comerciales Trigonox 101 y Trigonox 301, ambos disponibles de Akzo. El experto en la técnica conoce en principio cantidades adecuadas de peróxido que van a emplearse según la presente invención y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de polímero de propileno que va a someterse a reducción de la viscosidad, el valor de MFR_2 del polímero de propileno que va a someterse a reducción de la viscosidad y la MFR_2 objetivo deseada del

producto que va a obtenerse. Sin embargo, cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad de peróxido son de desde el 0,01 hasta el 0,1% en peso, basándose en la cantidad de polímero de propileno empleado.

Normalmente, la reducción de la viscosidad según la presente invención se lleva a cabo en una prensa extrusora, de modo que en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento de la velocidad de flujo del fundido. Durante la reducción de la viscosidad, se aclaran cadenas de masa molar superior del producto de partida de manera estadísticamente más frecuente que moléculas de masa molar inferior, dando como resultado una disminución global del peso molecular promedio y un aumento en la velocidad de flujo del fundido. En los ejemplos a continuación se ilustran grados de reducción de la viscosidad y condiciones de reducción de la viscosidad adecuados.

El polímero de propileno que va a someterse a reducción de la viscosidad según la presente invención puede ser cualquier tipo de polímero de propileno, siempre que sea un copolímero al azar tal como se define en el presente documento. Preferiblemente, el polímero de propileno no es una composición de propileno heterofásica. Sin embargo, la presente invención prevé usar polímeros de propileno unimodales así como polímeros de propileno multimodales, que pueden ser en particular bimodales con respecto a la distribución de peso molecular, expresada por ejemplo como velocidad de flujo del fundido y/o contenido en comonómeros. Los polímeros de propileno que van a emplearse según la presente invención, tal como se identificó anteriormente, son copolímeros al azar y las realizaciones preferidas con respecto al tipo de comonómeros y contenido en comonómeros tal como se ilustró anteriormente en relación con la descripción según la reivindicación 1 también se aplican con respecto a la descripción proporcionada en el presente documento para las reivindicaciones 4 y 6.

Tal como se identificó anteriormente, el polímero de propileno que va a emplearse según la presente invención puede ser bimodal con respecto al contenido en comonómeros así como son respecto al tipo de comonómero. Además, la presente invención también prevé el uso de polímeros de propileno que son bimodales con respecto a la distribución de peso molecular, que puede expresarse con respecto a la velocidad de flujo del fundido. En el caso de polímeros de propileno multimodales, en particular bimodales, con respecto a la distribución de peso molecular, el polímero de propileno comprende al menos un componente de peso molecular inferior (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW). El componente de peso molecular inferior tiene una MFR más alta que el componente de peso molecular superior. La razón entre el valor de MFR_2 del componente de LMW y el valor de MFR_2 del componente de HMW no es crítica y puede seleccionarse de un amplio intervalo de, por ejemplo, al menos 3, más preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 10 y en realizaciones también de hasta 100 o hasta 150. Las cantidades respectivas de componente de LMW y componente de HMW también pueden seleccionarse según la aplicación final deseada, y la cantidad de componente de LMW es normalmente de entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso, basándose en la cantidad total de polímero de propileno.

Según una realización preferida de la presente invención, el polímero de propileno que va a emplearse es un polímero producido en reactor. Polímeros producidos en reactor definen productos que se obtienen a partir de una reacción de polimerización de monómeros de olefina, lo que significa que un polímero producido en reactor es el producto de polimerización tal como se obtiene a partir de la etapa de polimerización. Por consiguiente, un polímero producido en reactor de este tipo es una realización diferente en comparación con combinaciones mecánicas, en las que se produce un primer polímero en ausencia de cualquier componente polimérico adicional y luego se combina mecánicamente con un segundo componente.

Con respecto al procedimiento de polimerización adecuado para preparar polímeros de propileno que van a emplearse según la presente invención, en principio puede usarse cualquier método de polimerización, incluyendo polimerizaciones en disolución, suspensión y en fase de gas.

A continuación, se describe un procedimiento preferido para preparar un polímero de propileno al azar que va a emplearse en la presente invención.

Cuando el polímero es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular y la distribución de comonómeros, puede preparare en un procedimiento de una única etapa, por ejemplo como un procedimiento de suspensión o en fase de gas en un reactor de suspensión o de fase de gas. Sin embargo, preferiblemente, tal material unimodal se produce en un procedimiento de múltiples etapas usando en cada etapa condiciones de procedimiento ilustradas adicionalmente a continuación.

El copolímero al azar que va a usarse según la presente invención puede prepararse polimerizando, en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, monómeros de propileno junto con uno o más comonómeros, en presencia de un catalizador de polimerización para producir una parte del copolímero al azar. Esta parte se transfiere entonces a un reactor de fase de gas posterior, en el que se hacen reaccionar en el reactor de fase de gas monómeros de propileno en presencia de comonómeros seleccionados adecuadamente con el fin de producir una parte adicional en presencia del producto de reacción de la primera etapa. Esta secuencia de reacción proporciona una combinación en el reactor de las partes (i) y (ii) que constituyen un copolímero al azar. Por supuesto, mediante la presente invención es posible que la primera reacción se lleve a cabo en un reactor de fase de gas mientras que la segunda reacción de polimerización se lleve a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle.

Además también es posible invertir el orden de producción de las partes (i) y (ii), que se ha descrito anteriormente en el orden de producir en primer lugar la parte (i) y luego producir la parte (ii). El procedimiento comentado anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona etapas de reacción fácilmente controlables que permiten la preparación de una combinación deseada en el reactor. Las etapas de polimerización pueden ajustarse, por ejemplo seleccionando apropiadamente la alimentación de monómeros, la alimentación de comonómeros, la alimentación de hidrógeno, la temperatura y la presión con el fin de ajustar adecuadamente las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. En particular es posible obtener la multimodalidad preferida, preferiblemente la bimodalidad, del copolímero al azar, con respecto a la distribución de etileno así como con respecto a los pesos moleculares y los valores de MFR_2 durante dichos procedimientos de polimerización de múltiples fases.

Un procedimiento de este tipo puede llevarse a cabo usando cualquier catalizador adecuado para la preparación de monómeros de propileno, incluyendo. Preferiblemente, el procedimiento comentado anteriormente se lleva a cabo usando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (denominado de tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarlo de catalizadores de Ziegler-Natta de bajo rendimiento, denominados de segunda generación). Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado que va a emplearse según la presente invención comprende un componente de catalizador, un componente de co-catalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el componente de catalizador es un componente de catalizador a base de Ti-Mg y normalmente el co-catalizador es un compuesto a base de Al-alquilo. Se dan a conocer catalizadores adecuados en particular en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado que va a emplearse según la presente invención comprende un componente de catalizador, un componente de co-catalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el componente de catalizador es un componente de catalizador a base de Ti-Mg y normalmente el co-catalizador es un compuesto a base de Al-alquilo. Se dan a conocer catalizadores adecuados en particular en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

Donadores externos preferidos son los donadores a base de silano conocidos, tales como diciclopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

Una realización de un procedimiento tal como se comentó anteriormente es un procedimiento de bucle-en fase de gas, tal como el desarrollado por Borealis, conocido como tecnología Borstal®, descrito por ejemplo en los documentos EP 0887379 A1 y WO 92/12182, incorporados en el presente documento como referencia.

Con respecto al procedimiento de suspensión-fase de gas preferido mencionado anteriormente, puede proporcionarse la siguiente información general con respecto a las condiciones del procedimiento.

Temperatura de desde 40ºC hasta 110ºC, preferiblemente entre 60ºC y 100ºC, en particular entre 80ºC y 90ºC, con una presión en el intervalo de desde 20 hasta 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización en suspensión, que se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de bucle, se transfiere entonces al reactor de fase de gas posterior, en el que la temperatura está preferiblemente dentro del intervalo de desde 50ºC hasta 130ºC, más preferiblemente de 80ºC a 100ºC, a una presión en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar, de nuevo con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular.

El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificado anteriormente. En realizaciones, el tiempo de residencia en la reacción en suspensión, por ejemplo el reactor de bucle, está en el intervalo de desde 0,5 hasta 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en el reactor de fase de gas será generalmente de desde 1 hasta 8 horas.

Las propiedades del copolímero al azar producido con el procedimiento explicado anteriormente pueden ajustarse y controlarse con las condiciones del procedimiento tal como conoce el experto en la técnica, por ejemplo mediante uno o más de los siguientes parámetros del procedimiento: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de comonómero, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, división entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

Tal como se indica en las reivindicaciones, la presente invención también proporciona artículos moldeados, preparados a partir de las composiciones de polímero según la presente invención, preferiblemente obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención. Ejemplos de artículos moldeados típicos son recipientes rígidos para fines de envasado. Preferiblemente, estos artículos moldeados se producen mediante moldeo por inyección, en particular puesto que las composiciones de polímero según la presente invención permiten la preparación de tales productos moldeados con alta precisión y altas velocidades de producción debido a las propiedades de flujo mejoradas.

Los artículos moldeados obtenidos según la presente invención, en particular artículos de pared delgada con geometrías complejas, proporcionan propiedades mecánicas altamente satisfactorias, tales como altura de caída y

carga superior ilustradas y determinadas en los siguientes ejemplos según los métodos descritos en el presente documento. Además, los artículos moldeados proporcionan un aspecto visual altamente satisfactorio, tal como transparencia y baja alteración del color y tendencia reducida a la alteración del color.

Definiciones y métodos de determinación usados en las reivindicaciones, la descripción anterior, los ejemplos a continuación:

MFR_2, a menos que se especifique otra cosa, es la MFR_2 medida según la norma ISO 1133 (230ºC, carga de 2,16 kg)

El contenido en comonómeros (% en peso) se determina de una manera conocida basándose en FTIR, calibrado con C^{13}-RMN.

La temperatura de fusión, la temperatura de cristalización y el grado de cristalinidad se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettlas TA820 en muestras de 3±0,5 mg. Las temperaturas de cristalización y fusión se obtienen durante barridos de enfriamiento y calentamiento a 10ºC/min entre 30 y 225ºC. Las temperaturas de fusión y cristalización se toman como picos de endotermas y exotermas. El grado de cristalinidad se calcula mediante comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir 209 J/g.

El impacto con muesca de Charpy se mide según la norma ISO 179 (temperatura ambiente, si no se menciona otra cosa) usando una probeta moldeada por inyección tal como se describe en la norma ENISO 1873-2 (80x10x4 mm).

La resistencia a la tracción, incluyendo la tensión de tracción en el límite de elasticidad y la deformación en el límite de elasticidad, se mide según la norma ISO 572-2 (velocidad de cruceta de 50 mm/min). El módulo de tracción se mide según la norma ISO 572-2 (velocidad de cruceta de 1 mm/min).

La opacidad y transparencia se determinan a partir de muestras de placa moldeada por inyección de 1 mm (o 2 mm cuando se especifica) según la norma ASTMD 1003.

Carga superior

La prueba de compresión usada para medir la rigidez de vasos de 850 ml moldeadas por inyección siguió el método de prueba convencional de la norma ASTM 2659-95 en una máquina de tracción Zwich que funcionaba a una velocidad de 10 mm/min.

Dimensiones del vaso: altura de 100 mm, diámetro superior de 115 mm, diámetro de fondo de 95 mm, grosor de la pared de fondo de 0,44 mm, paredes con grosor de pared de 0,38 mm.

Prueba de altura de caída

Se realizó con vasos a 23ºC según la norma ASTM-D 2463-95. Se registró la altura a la que el 50% de los vasos se rompen de un modo frágil, F50.

Flujo en espiral

Se llevó a cabo la prueba en espiral usando un aparato de moldeo por inyección ES330/65 cc90 de Engel con un molde en espiral y una presión de 600, 1000 ó 1400 bar.

Diámetro del husillo: 35 mm

Desplazamiento máximo del pistón: 150 cm^3

Presión de inyección esp.: 600, 1000 ó 1400 bar

Forma de la herramienta: forma ovalada; proporcionada por Axxicon; grosor de 2 mm, 1 mm o 3 mm, anchura: 5 mm, temperatura en la precámara y el troquel: 230ºC

Temperatura en la zona 2/zona 3/zona 4/zona 5: 230ºC/230ºC/225ºC/200ºC

Ciclo de inyección: tiempo de inyección incluyendo el mantenimiento: 15 s

Tiempo de enfriamiento: 15 s

Presión de inyección: Se deduce de la longitud predeterminada del material de pruebas.

Presión de permanencia = presión de inyección

Velocidad del husillo: 30 rpm

Presión del sistema: 160 bar

Trayectoria de medición: El recorrido de medición debe fijarse de modo que el husillo se detenga 20 mm antes de la posición final al terminar la presión de mantenimiento.

Temperatura de la herramienta: 40ºC

La longitud del flujo el espiral puede determinarse inmediatamente después de la operación de inyección.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Se sometieron polímeros de propileno a reducción de la viscosidad usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxido en una prensa extrusora, proporcionando composiciones de polímero según la presente invención (ejemplos 1 a 4) así como un ejemplo comparativo (referencia) (valor de MFR_2 inferior al requerido por la presente invención). Se sometieron las composiciones de polímero obtenidas a diversas pruebas, cuyos resultados se resumen en las tablas 1 y 2. Los ejemplos proporcionados demuestran claramente que las composiciones según la presente invención muestran un mejor equilibrio de propiedades global, en comparación con los ejemplos de referencia, que usan polipropileno al azar disponible comercialmente.

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Referencia 1	Referencia 2
MFR_2 antes de la reducción de la viscosidad	g/10 min	10	8	10	8	7,5	13	9
MFR_2	g/10 min	70	70	100	100	92	45	45
Grado de reducción de la viscosidad		7	8,8	10	12,5	12	3,5	5
Contenido en etileno	%	3,5	2,7	3,5	2,7	2,5	3,5	3,5
Tf de PP	ºC	149,4	152,4	149		147,6	147,4	149,4
Cristalinidad	%	41,33	44,9	42,6		39	41,8	35,6
Tcr de PP	ºC	119,6	121	119,6		119,8	116,6	120
Módulo de tracción	MPa	950	1213	910	1200	1030	1050	960
Tensión de tracción en el límite de elasticidad	MPa	26,2	30,5	25,8	30	27,8	28,9	26,7
Deformación por tracción en el límite de elasticidad	%	12,3	11,6	12,6	11	12,5	12,3	12,2
Charpy, con muesca, TA	kJ/m^2	5	5,2	4,8	4,9	4,7	5,5	5,4
Opacidad, 2 mm	%	50	28	52	59	27	23	49
Opacidad, 1 mm		28	13	29		13	11	26
Altura de caída, 23ºC, 850 ml	m	1	1,2	1,1	1,5	1,5	<0,8	<0,8
Carga superior	N	200	250	195	230		220	215
Prueba de flujo en espiral, 600 bar	cm		29				26	
Prueba de flujo en espiral, 1000 bar	cm		40				35	
Prueba de flujo en espiral, 1400 bar	cm		49				45	

Se prepararon los polímeros de propileno tal como se resume en la tabla 2 (véase también el documento WO 99/24478, ejemplo 8), usando un procedimiento de polimerización de múltiples etapas que comprende una prepolimerización, una polimerización en un reactor de bucle (polimerización en suspensión), seguido por una polimerización final en un reactor de fase de gas. Se redujo la viscosidad de los productos de polímero obtenidos usando Trigonox 101 de Akzo Nobel y se mezclaron con los siguientes aditivos; Irganox B215 (1500 ppm), DHT-4A (400 ppm) para los ejemplos 1, 3 y además Gel All E200 (1800 ppm), Gel All MD-LM30 y Millad 3988 (1700 ppm) para los ejemplos 2, 4, 5 respectivamente. La referencia 1 contenía también Millad 2988 (1700 ppm).

En la tabla 1 anterior se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 2

	Ej. 1 y ej. 2	Ej. 5	Ej. 2 y Ej. 4
Tipo de donador	Diciclopentildimetoxi-silano	Diciclopentildimetoxi-silano	Diciclopentildimetoxi-silano
Alimentación de catalizador (g/h)	1,3	0,9	1
Alimentación de co-catalizador (g/t de propileno)	73	150	150
Razón de Al/Ti (mol/mol)	200	376	250
Razón de Al/donador (mol/mol)	10	10	10
Prepol.			
Temperatura (ºC)	30,0	30,0	30,0
Bucle			
Temperatura (ºC)	80,0	70,0	70,0
% de división	63	41	50
MFR2 (g/10 min)	11,3	8,8	8,0
XS (%)	2,2	4,8	6
Contenido en C2 (%)	2,1	1,9	2,7
GPR			
Temperatura (ºC)	85	80	80
% de división	37	59	50
MFR2 (g/10 min)	9,4	7,6	8
XS (%)	4,2	4,4	5
Contenido en etileno (%)	3,1	2,5	2,7

Los catalizadores empleados fueron los siguientes:

Ejemplos 1 y 3 así como referencia 2: documento WO 00/68315, ejemplo 1

Ejemplos 2 y 4: documento US 5234879

Ejemplo 5: documento WO 04/29112, ejemplo 8, pero con cloruro de dietilaluminio en vez de trietilaluminio.

Los ejemplos según la presente invención proporcionan un equilibrio mejorado de propiedades mecánicas y ópticas asociado con muy buenas propiedades de flujo, de modo que las composiciones de polímero son adecuadas para las aplicaciones deseadas identificadas en la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero, que comprende un polímero de propileno, en la que el polímero de propileno presenta una propiedad de flujo de más de 26 cm a 600 bar, más de 35 cm a 1000 bar y más de 45 cm a 1400 bar, en una prueba de flujo en espiral, en la que el polímero de propileno es un copolímero de propileno al azar que comprende etileno como único comonómero, y en la que el polímero de propileno no es un copolímero de propileno heterofásico, y en la que la composición de polímero comprende además un agente de nucleación.

2. Composición de polímero según la reivindicación 1, en la que el polímero de propileno es un copolímero de propileno que comprende desde el 1 hasta el 7% en peso de comonómero.

3. Composición de polímero según la reivindicación 2, en la que el contenido en comonómeros asciende a del 2 al 7% en peso, más preferiblemente del 2 al 6% en peso.

4. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que puede obtenerse mediante reducción de la viscosidad del polímero de propileno a una razón de reducción de la viscosidad de desde 6,5 hasta 15.

5. Composición de polímero según la reivindicación 4, en la que la razón de reducción de la viscosidad es de desde 7 hasta 15, preferiblemente desde 10 hasta 15.

6. Procedimiento para preparar una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende someter el polímero de propileno a reducción de la viscosidad a una razón de reducción de la viscosidad de desde 6,5 hasta 15.

7. Producto moldeado, que comprende una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 u obtenida según la reivindicación 6.

8. Producto moldeado según la reivindicación 7, seleccionado de recipientes y material de envasado.

9. Producto moldeado según la reivindicación 7, que tiene una altura de caída de más de 0,8 m cuando se somete a prueba según la norma ASTM-D-2463-95.

10. Producto moldeado según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que tiene una carga superior de más de 190 N y una opacidad de menos del 30% cuando se mide con placas de moldeo por inyección de 1 mm según la norma ASTM 1003.

11. Uso de una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 u obtenida según la reivindicación 6, para la preparación de productos moldeados.