

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 114**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2008** **E 08017556 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015** **EP 2174980**

54 Título: **Polipropileno heterofásico altamente fluido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DOSHEV, PETAR;
KONA, BALAKANTHA RAO;
BERNREITNER, KLAUS y
GREIN, CHRISTELLE

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 546 114 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 altamente fluido

5 La presente invención se refiere a una resina de polipropileno heterofásica altamente fluida que comprende una matriz homopolimérica o copolimérica de propileno y una fase de caucho de etileno-propileno dispersada dentro de la matriz.

10 Los polipropilenos comerciales bien conocidos son particularmente materiales poliméricos termoplásticos, semicristalinos, isotácticos. Una de las principales áreas de aplicación del polipropileno se encontrará en el moldeo por inyección de artículos de pared fina. Los ejemplos típicos incluyen tazas de plástico, vallas y pequeños recipientes principalmente destinados al envasado de alimentos. Para ser adecuado para aplicación en moldeo por inyección de pared fina, el polipropileno debe demostrar excelente capacidad de procesamiento/fluidez, normalmente expresadas mediante elevado índice de fluidez (MFR), es decir, bajo peso molecular promedio. Sin embargo, esos polipropilenos muestran comportamiento quebradizo bajo carga de impacto especialmente a bajas temperaturas.

20 Ha sido sugerido por los documentos EP 1 354 901 y EP 1 659 151 añadir cantidades elevadas de modificadores de impacto, tales como copolímeros de etileno-propileno elastoméricos, a polipropilenos altamente fluidos para mejorar las propiedades de impacto. Sin embargo, esto tiene un efecto adverso sobre la fluidez, capacidad de procesamiento, rigidez y extraíbles en hexano. La extractabilidad en hexano se ha convertido en una importante preocupación en el sector del envasado de alimentos, particularmente cuando el contenido relativo de grasa está por encima del 1% en peso.

25 El documento EP 1659151 da a conocer una composición de polipropileno que tiene un MFR por encima de 8 g/10 min que comprende una matriz de propileno A) que tiene una viscosidad intrínseca IVA 1,00 - 2,20 dl/g y un componente elastomérico que incluye dos componentes B) y C), que difieren, como mínimo, en su viscosidad intrínseca.

30 El documento WO 2003/076510 da a conocer una composición de polipropileno que tiene una parte de caucho bimodal y baja fluidez. La bimodalidad se consigue mediante mezclado en fusión de los diferentes cauchos.

35 El documento EP-A-1935938 da a conocer una composición de alto índice de fluidez heterofásica de matriz homopolimérica de propileno y fase dispersada soluble de etileno propileno xileno.

El documento EP-A-790262 da a conocer una composición de polipropileno heterofásica de alto índice de fluidez con una parte homopolimérica y una fase de caucho.

40 El documento EP-A-2014714 da a conocer composiciones heterofásicas.

El documento EP-A-1452630 da a conocer una composición heterofásica con una parte copolimérica de etileno-propileno con una temperatura de transición vítrea de -42 a -30°C.

45 Numerosos documentos han sugerido aplicar reducción de viscosidad "*vis-breaking*". Sin embargo, la reducción de viscosidad "*vis-breaking*" no es una solución aceptable, dado que afecta negativamente a la rigidez, especialmente de artículos moldeados, y causa impurezas dentro de la película o artículo moldeado en forma de volátiles.

50 Es un objetivo de la presente invención dar a conocer una composición de polipropileno no modificado que muestra un excelente equilibrio de alta fluidez, propiedades de impacto y baja extractabilidad en hexano. Es un objetivo adicional dar a conocer una composición de polipropileno obtenible mediante un proceso de múltiples fases de reacción que tiene el equilibrio único mencionado anteriormente.

55 La presente invención se basa en el concepto de la presente invención de que el equilibrio mencionado anteriormente de alta fluidez, propiedades de impacto y baja extractabilidad en hexano puede mejorar significativamente mediante una composición heterofásica que comprende una matriz y una fase dispersada, siendo la fase dispersada relativamente rica en propileno y teniendo una temperatura de transición vítrea relativamente alta según lo medido mediante DSC en el intervalo de -42 a -30°C.

60 La presente invención da a conocer, por lo tanto, una resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de más de 40 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133 que comprende una matriz homopolimérica o copolimérica de propileno (A) y una fase de caucho de etileno-propileno (B) dispersada dentro de la matriz, en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) con una viscosidad intrínseca de 1,2 dl/g o menos, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3, estando la fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) compuesta por unidades monoméricas de propileno en una cantidad, como mínimo, del 95% en peso, y una fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS),

que tiene una viscosidad intrínseca de 2,3 a 3,5 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 y que está compuesta por unidades monoméricas de propileno en una cantidad del 50% en peso o más, y que tiene una temperatura de transición vítrea T_g según lo medido mediante DSC según la norma ISO 11357-2:1999 en el intervalo de -42 a -30°C.

5 La presente invención da a conocer, además, una resina de polipropileno heterofásica como anteriormente, con lo que una muestra moldeada por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy (Charpy NIS) a +23°C, como mínimo, de 5,5 kJ/m², determinada según la norma ISO 179 1 eA y

10 con lo que una muestra de película colada que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica y que tiene un grosor de 100 micrómetros y una dimensión de 2,5 x 2,5 cm tiene una extractabilidad en n-hexano según la norma FDA 117, 1520 de por debajo del 6% en peso.

15 Se ha descubierto sorprendentemente que las resinas de polipropileno heterofásicas de la presente invención muestran una buena fluidez, buenas propiedades de impacto especialmente a bajas temperaturas y, al mismo tiempo, extraíbles en hexano extremadamente bajos. Se ha descubierto sorprendentemente, además, que la resina de polipropileno heterofásica puede estar hecha en artículos de pared ultrafina mediante moldeo por inyección evitando adherencia al molde y superficie irregular del artículo resultante.

20 El término "polipropileno" designa un homopolímero o copolímero de propileno o una mezcla de dichos homopolímeros o copolímeros de propileno.

La expresión "matriz homopolimérica o copolimérica" designa el material que es insoluble en p-xileno en las condiciones descritas a continuación.

25 La expresión "fase de caucho de etileno-propileno" designa el material que está dispersado en la matriz y es soluble en p-xileno en las condiciones descritas a continuación.

30 La expresión composición de polipropileno heterofásica designa un material que está constituido por la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención y, como mínimo, un agente nucleante y/o, como mínimo, un aditivo y/o, como mínimo, un modificante.

35 La expresión caucho de etileno-propileno designa un copolímero de etileno-propileno sustancialmente amorfo que es soluble en p-xileno frío y que tiene una temperatura de transición vítrea entre -10 y -70°C.

El componente (A) puede estar constituido por un único homopolímero o copolímero de propileno, pero (A) también pueden comprender una mezcla de diferentes homopolímeros o copolímeros de propileno. Esto también se aplica para todas las realizaciones preferentes del componente (A).

40 En una realización preferente, la resina está constituida por los componentes (A) y (B). En una realización preferente adicional, la resina está constituida por el componente (A) y (B), con lo que el componente (B) está constituido por dos subfracciones mezcladas in situ (a) y (b).

45 La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) está destinada a ser la fracción de la resina de polipropileno que no es soluble en p-xileno a 25°C y una presión de 1013 hPa que representa en su mayor parte homopolímero o copolímero de propileno isotáctico.

50 La fracción XCU de la presente invención tiene una viscosidad intrínseca de 1,2 dl/g o menos, preferentemente de 0,1 a 1,2 dl/g, más preferentemente de 0,3 a 1,1 dl/g, aún más preferentemente de 0,5 a 1,1 dl/g, de la forma más preferente de 0,6 a 1,0 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.

55 Las unidades monoméricas de propileno en la fracción XCU preferentemente muestran una distribución estadística, como mínimo, del 50%, más preferentemente, como mínimo, el 60% de las unidades monoméricas de etileno en la fracción XCU.

60 Es preferente, además, que la fracción XCU tenga un peso molecular promedio en peso M_w de 50 a 200 kg/mol, más preferentemente de 70 a 190 kg/mol, aún más preferentemente de 80 a 180 kg/mol, de la forma más preferente de 90 a 170 kg/mol, y un peso molecular promedio en número M_n de 25 a 100 kg/mol, más preferentemente de 30 a 90 kg/mol, de la forma más preferente de 35 a 85 kg/mol, determinado mediante GPC según la norma ISO 16014-1, y 16014-4.

65 En una realización preferente, la fracción XCU está presente en una cantidad del 60 al 95% en peso, más preferentemente el 70 al 90% en peso, aún más preferentemente el 75 al 88% en peso, de la forma más preferente el 78 al 84% en peso de la resina de polipropileno heterofásica.

La fracción soluble en p-xileno (XCS) es designada la fracción de la resina de polipropileno que es soluble en

p-xileno a 25°C y una presión de 1013 hPa que representa, en su mayor parte, copolímero de etileno-propileno amorfo.

5 La fracción XCS, según la presente invención, preferentemente comprende dos subfracciones (a) y (b). Preferentemente, la fracción XCS, según la presente invención, está constituida por dos subfracciones (a) y (b). Aún más preferentemente, las subfracciones (a) y (b) se mezclan in situ.

10 En una realización preferente, la fracción XCS está presente en una cantidad del 5 al 40% en peso, más preferentemente, el 10 al 30% en peso, aún más preferentemente, el 12 al 25% en peso, de la forma más preferente, el 16 al 25% en peso de la resina de polipropileno heterofásica.

15 La fracción XCS que comprende dos subfracciones (a) y (b), según la presente invención, preferentemente tiene una viscosidad intrínseca total de 2,3 a 3,0 dl/g y, de la forma más preferente, de 2,3 a 2,8 dl/g determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.

20 La fracción XCS preferentemente está compuesta por unidades monoméricas de propileno en una cantidad del 50% en peso o más. Aún más preferentemente, la fracción XCS está compuesta por unidades monoméricas de propileno en una cantidad del 55% en peso o más, de la forma más preferente, el 60% en peso o más. Las unidades monoméricas de propileno en la fracción XCS (a) preferentemente muestran una distribución estadística.

25 La fracción XCS preferentemente tiene una temperatura de transición vítrea de -42 a -30°C, más preferentemente, de -41 a -32°C y, de la forma más preferente, de -40 a -35°C.

La resina de polipropileno heterofásica de la presente invención tiene un alto índice de fluidez.

30 La resina de polipropileno heterofásica, según la presente invención, tiene a índice de fluidez MFR (2,16 kg, 230°C) de más de 40 g/10 min, preferentemente más de 75 g/10 min, más preferentemente de 85 a 500 g/10 min, aún más preferentemente de 90 a 300 g/10 min, de la forma más preferente de 92 a 120 determinada según la norma ISO 1133, indicando de este modo una alta fluidez de la resina de polipropileno, es decir, excelente capacidad de procesamiento.

35 En una realización preferente de la presente invención, una muestra que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica preferentemente tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a +23°C, como mínimo, de 5,5 kJ/m², más preferentemente, como mínimo, 6,0 kJ/m², aún más preferentemente, como mínimo, 6,5 kJ/m² y, de la forma más preferente, como mínimo, 7,0 kJ/m².

40 Además, una muestra que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy a -20°C, como mínimo, de 3,0 kJ/m², más preferentemente, como mínimo, 3,5 kJ/m², aún más preferentemente, como mínimo, 3,8 kJ/m² y, de la forma más preferente, como mínimo, 4,2 kJ/m².

45 Adicionalmente, una muestra que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica preferentemente tiene un impacto de peso en caída instrumentado a +23°C, como mínimo, de 14 J, más preferentemente, como mínimo, de 17 J, aún más preferentemente, como mínimo, de 19 J, de la forma más preferente, como mínimo, de 21 J determinado según la norma ISO 6603-2, y a 0°C, como mínimo, de 8,0 J, más preferentemente, como mínimo, 10,0 J, de la forma más preferente, como mínimo, 12,0 J, determinado según la norma ISO 6603-2 y a -20°C, como mínimo, de 6,0 J, más preferentemente, como mínimo, 8,0 J, de la forma más preferente, como mínimo, 14 J, determinado según la norma ISO 6603-2.

50 Dichas excepcionales propiedades de impacto de peso en caída instrumental y propiedades de impacto Charpy pueden conseguirse sorprendentemente por la presente invención sin deteriorar la extractabilidad en n-hexano.

55 Es preferente que la resina de polipropileno heterofásica tenga baja extractabilidad en n-hexano. Baja extractabilidad en n-hexano significa que una muestra de película colada que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica y que tiene un grosor de 100 micrómetros y una dimensión de 2,5 x 2,5 cm tiene una extractabilidad en n-hexano de por debajo del 6% en peso, preferentemente, por debajo del 5,5% en peso y, de la forma más preferente, por debajo del 5,1% en peso según lo medido según la norma FDA 177, 1520.

60 Los valores altos preferentes para resistencia al impacto con entalla Charpy e impacto de peso en caída instrumentado indican excelentes propiedades de impacto de la resina de polipropileno incluso a bajas temperaturas. La baja extractabilidad en n-hexano indica amplia aplicabilidad en el sector del envasado, particularmente envasado de alimentos que tienen un contenido de grasa de por encima del 1% en peso.

65 Es preferente que la resina de polipropileno tenga una temperatura de fusión T_m mayor de 150°C, más preferentemente, mayor de 155°C, de la forma más preferente, mayor de 160°C, según lo determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Además, es preferente que la resina de polipropileno tenga una temperatura de cristalización T_c de 126 a 138°C, preferentemente de 128 a 136°C, de la forma más preferente de 130 a 135°C, según lo determinado mediante DSC.

5 Es preferente, además, que la resina de polipropileno heterofásica se prepare mediante mezcla in situ y no se forme mediante mezclado en fusión. El mezclado en fusión se lleva a cabo simplemente para incorporar agentes nucleantes y/o aditivos y/o modificantes.

10 La resina de polipropileno heterofásica preferentemente puede obtenerse mediante un proceso de fases múltiples. Los procesos de fases múltiples incluyen también reactores de masa /fase gaseosa conocidos como reactores multizona de fase gaseosa.

15 En una realización preferente, la resina de polipropileno heterofásica se obtiene mediante un proceso en reactor de fase triple, con lo que el primer reactor es un reactor de masa que funciona en condiciones para producir un homopolímero o copolímero de propileno (A) que está compuesto por unidades monoméricas de propileno en una cantidad, como mínimo, del 95% molar, y un MFR (2,16 kg, 230°C) de más de 270 g/10 min, y una solubilidad en xileno frío del 3,0% en peso o menos. Preferentemente, en el proceso para producir el polipropileno heterofásico, al reactor de masa (primera fase de reacción) se le hace funcionar en las siguientes condiciones.

20 La temperatura está en el intervalo de 40°C a 110°C, preferentemente, entre 60°C y 100°C, de la forma más preferente, 70 y 90°C. La presión preferentemente está en el intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente, entre 30 bar y 60 bar. El control del peso molecular del material obtenido en la primera fase de reacción se consigue, preferentemente, mediante adición de hidrógeno. El reactor de masa, preferentemente, es un reactor de bucle.

25 A continuación, el producto obtenido procedente del reactor de masa es alimentado a un primer reactor de fase gaseosa. Esta alimentación se realiza, preferentemente, sin ninguna etapa de desgasificación. A este primer reactor de fase gaseosa se le hace funcionar, preferentemente, en las siguientes condiciones. La temperatura preferentemente está entre 70 y 85°C, más preferentemente 70 y 80°C y de la forma más preferente 72 y 78°C. La presión preferentemente es de 1500 a 2000 kPa, aún más preferentemente, de 1600 a 1900 kPa y, de la forma más preferente, 1650-1800 kPa. La relación H_2/C_3 preferentemente es de 80 a 120 mol/kmol, aún más preferentemente, es de 85 a 110 mol/kmol y, de la forma más preferente, de 85 a 95 mol/kmol. La relación C_2/C_3 preferentemente es de 300 a 400 mol/kmol, más preferentemente, es de 320 a 380 mol/kmol y, de la forma más preferente, de 330 a 370 mol/kmol.

35 El producto obtenido procedente de dicho primer reactor de fase gaseosa es alimentado, a continuación, a un segundo reactor de fase gaseosa. Esta alimentación preferentemente incluye una etapa de desgasificación. A este segundo reactor de fase gaseosa se le hace funcionar en condiciones para producir la resina heterofásica final.

40 En lo sucesivo se dan a conocer condiciones de reacción preferentes. La temperatura de reacción difiere de la temperatura en el primer reactor de gas $\pm 10^\circ\text{C}$. La presión preferentemente está en el intervalo de 1800 a 2300 kPa, más preferentemente, en el intervalo de 1850 a 2250 kPa y, de la forma más preferente, en el intervalo de 1860 a 2000 kPa. La relación C_2/C_3 preferentemente está en el intervalo de 800 a 1200 mol/kmol, preferentemente, de 850 a 1150 mol/kmol, de la forma más preferente, de 1000 a 1130 mol/kmol. La relación H_2/C_2 preferentemente está en el intervalo de 20 a 80, preferentemente, de 40 a 60 mol/kmol

45 Opcionalmente, el proceso también puede comprender una etapa de pre-polimerización de una manera conocida en el sector y que puede preceder a la primera fase de polimerización.

El proceso es, preferentemente, un proceso continuo.

50 El tiempo de residencia promedio puede variar en las tres fases de reacción. En una realización del proceso para producir el polímero de polipropileno, el tiempo de residencia en el reactor de masa, preferentemente en un reactor de bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas.

55 El tiempo de residencia en el primer reactor de fase gaseosa será generalmente de 1/2 a 4 horas, preferentemente, de 1 a 2 horas.

El tiempo de residencia en el segundo reactor de fase gaseosa será generalmente de 1 a 5 horas.

60 Si se desea, la polimerización puede efectuarse de manera conocida en condiciones supercríticas en el reactor de masa, preferentemente de bucle, y/o como un modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

65 Es preferente que el catalizador para la producción del polipropileno heterofásico no sea un catalizador de sitio único dado que el ajuste fino de la distribución de peso molecular no es fácilmente posible, lo que puede deteriorar particularmente las propiedades de peso en caída instrumental.

La resina de polipropileno, según la presente invención, es producida preferentemente mediante un sistema

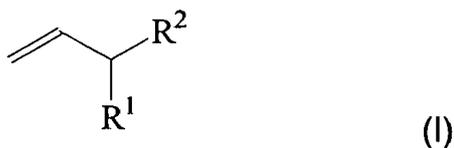
catalizador de ZN que comprende un donador externo.

Preferentemente, el sistema catalizador de ZN tiene una relación Al/Ti de 200 o más, aún más preferentemente 220-400, de la forma más preferente 230-300.

5 Preferentemente, el sistema catalizador de ZN tiene una relación Al/donador de por debajo de 55, más preferentemente 30-55, de la forma más preferente de 45 a 55.

10 Adicionalmente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica que comprende la resina de polipropileno heterofásica de la presente invención y, como mínimo, un agente nucleante en una cantidad de 0,1 a 1000 ppm y/o, como mínimo, un aditivo en una cantidad de hasta el 1% en peso y/o, como mínimo, un modificador en una cantidad de hasta el 10% en peso con respecto a la composición de polipropileno heterofásica total. El agente nucleante y/o los modificantes y/o aditivos pueden incluirse durante el proceso de polimerización o después de la polimerización mediante mezclado en fusión. Los modificadores adecuados incluyen otros 15 termoplásticos como homopolímeros o copolímeros de polietileno, poli-1-buteno, poli-4-metilpenteno-1 y/o elastómeros termoplásticos como caucho de etileno-propileno o elastómero de estireno así como cargas minerales como talco o carbonato cálcico. Es preferente que los modificadores se seleccionen entre el grupo de homopolímeros o copolímeros de polietileno que tienen un contenido de comonomero, es decir, compuestos de 20 unidades estructurales diferentes de C₂, de por debajo del 5% molar. Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes, lubricantes, pigmentos y agentes espumantes.

La composición de polipropileno heterofásica, según la presente invención, es nucleada preferentemente con un agente nucleante polimérico. Más preferentemente, el agente de nucleación es un polímero compuesto por unidades de vinilo, según la fórmula (I):



25 Un agente nucleante polimérico compuesto por unidades de compuesto de vinilo puede ser un homopolímero de un compuesto de vinilo o un copolímero de diferentes compuestos de vinilo. Preferentemente, el agente nucleante polimérico es un homopolímero de un compuesto de vinilo, según la fórmula (I).

30 En la fórmula (I) R¹ y R², forman un sistema de anillo condensado o anillo saturado, insaturado o aromático opcionalmente sustituido, en el que dicho sistema de anillo o anillo comprende de 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo de 5 a 12 átomos de carbono) o R¹ y R² representan independientemente un alcano C₄₋₃₀ lineal o ramificado, un cicloalcano C₄₋₂₀ o un anillo aromático de C₄₋₂₀.

35 Preferentemente, R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros, opcionalmente enlazado en C₁₋₂, opcionalmente sustituido o R¹ y R² representan independientemente un grupo alquilo C₁₋₄.

40 En compuestos preferentes adicionales de fórmula (I), R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo de 6 miembros. Aún más preferentemente, R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo no aromático (por ejemplo: un vinil cicloalcano). En compuestos particularmente preferentes, el anillo formado por R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, está sustituido.

45 Los ejemplos representativos preferentes de compuestos de vinilo que pueden estar presentes en el agente nucleante polimérico incluyen vinil ciclohexano, vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno o una mezcla de los mismos. El vinil ciclohexano es un compuesto de vinilo particularmente preferente.

50 Agentes nucleantes poliméricos pueden estar presentes en las composiciones utilizadas en la presente invención en cantidades de más de 0,1 ppm, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a 1000 ppm en base al peso de la composición total. Más preferentemente, agentes nucleantes poliméricos pueden añadirse a las composiciones en cantidades (en base al peso total de la composición) de más de 0,5 ppm, aún más preferentemente en cantidades de 1 a 500 ppm, de forma especialmente preferente de 2 a 100 ppm, por ejemplo de 3 a 50 ppm.

55 Además, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la resina de polipropileno heterofásica o la composición de polipropileno heterofásica, según la presente invención, producidos mediante cualquier proceso de conversión habitual adecuado para polímeros termoplásticos como moldeo por inyección, moldeo por soplado con extrusión, moldeo por soplado con inyección y estirado o extrusión de película colada, o. Los artículos preferentemente son artículos de pared fina que tienen un grosor de la pared de 300 micrómetros a 2 mm. Aún más 60 preferentemente, los artículos de pared fina tienen un grosor de la pared de 300 micrómetros a 900 micrómetros.

Además, la presente invención se refiere a la utilización de un copolímero de etileno propileno que tiene una Tg según lo medido mediante DSC según la norma ISO 11357-2: 1999 en el intervalo de -42°C a -30°C para rebajar la extractabilidad en n-hexano de polipropileno heterofásico.

En lo sucesivo, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

Ejemplos:

1. Métodos

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ de polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg.

b) Fracción soluble en xileno

La fracción soluble en xileno (XCS), tal como se define y se describe en la presente invención, se determina de la siguiente manera: 2,0 g del polímero se disolvieron en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se le dejó sedimentar durante 30 minutos a 25 ± 0,5°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 flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90°C hasta que se alcanzó un peso constante. La fracción soluble en xileno (porcentaje) puede determinarse entonces de la siguiente manera:

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

en la que m₀ designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m₁ define el peso de residuo (gramos), v₀ define el volumen inicial (mililitros) y v₁ define el volumen de la muestra analizada (mililitro). La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es entonces igual al 100% - XCS%.

c) Viscosidad intrínseca

El valor de viscosidad intrínseca (IV) se incrementa con el peso molecular de un polímero. La viscosidad intrínseca de la fracción XCU y la XCS se mide en decalina a 135°C según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.

d) Peso molecular promedio en peso y MWD

El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en la norma ISO 16014-1:2003 y la norma ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector del índice de refracción y viscosímetro en línea con 3 columnas de gel TSK (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/l de 2,6-Di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró utilizando calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11500 kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno anchos bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo agitación continua durante 3 horas antes del muestreo en el instrumento de GPC.

En el caso de PP, las constantes son: K: 19 x 10⁻³ ml/g y a: 0,725 para PP

e) Medición de ¹³C RMN

Las mediciones de ¹³C RMN se realizan con un espectrómetro Varian Gemini 2000 de 300 MHz funcionando a 125°C. El material se disuelve con una mezcla de 1,2,4 triclorobenceno y benceno en una relación en peso de 80/20. El tiempo de adquisición es 2 s, el retraso de adquisición es 8 s.

A partir de los espectros, se calculan las distribuciones de tríada y díada y el contenido de etileno. Además, la asignación de los picos se realiza según el documento Randall, J. C., A Review of High Resolution Liquid ¹³Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Ethylene-Based Polymers, Macromol Chem Phys C29 (1989) 201-317.

f) Temperaturas de fusión y de cristalización

Las temperaturas de fusión y de cristalización T_m y T_c se determinan según la norma ISO 11357-1, 11357-2 y 11357-3 con un aparato TA-Instruments 2920 Dual-Cell con aparato de refrigeración RSC y estación de datos. Se aplica una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min en un ciclo de calor/frío/calor entre +23 y +210°C, siendo la temperatura de cristalización T_c determinada en la etapa de enfriamiento y siendo la temperatura de fusión T_m determinada en la segunda etapa de calentamiento.

g) Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) de las fracciones solubles en xileno frío (XCS) se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, según la norma ISO 11357-2:1999) utilizando un aparato Perkin Elmer HPer DSC. Las muestras se templaron en primer lugar a -55°C durante 15 minutos y, a continuación, las trazas de DSC se tomaron a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. La T_g de las muestras se determinó a partir de los puntos medios de las transiciones.

h) Resistencia al impacto con entalla Charpy

La resistencia al impacto Charpy se determinó según la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras con entalla en forma de V de $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)), 0°C (resistencia al impacto Charpy (0°C)) y -20°C (resistencia al impacto Charpy (-20°C)). Cuando no se indica lo contrario, se utilizó una velocidad de impacto estándar de 2,9 m/s.

Las muestras de prueba se prepararon mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V 60 TECH en línea según la norma ISO 1872-2. La temperatura del fundido era de 200°C y la temperatura del molde era de 40°C .

i) Impacto de peso en caída instrumentado

El impacto de peso en caída instrumentado se determina según la norma ISO 6603-2 con una velocidad de 4,4 m/s en placas de $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ a $+23^\circ\text{C}$, 0°C y -20°C , muestra preparada mediante moldeo por inyección.

j) Módulo de tracción

Las propiedades de resistencia a la tracción se determinaron según la norma ISO 527-2 en muestras moldeadas por inyección de tipo F3/4 preparadas según la norma EN ISO 1873-2. El módulo de tracción (en MPa) se determinó a 23°C de temperatura con una velocidad de alargamiento de 1 mm/min.

k) Extractabilidad en n-hexano

La extractabilidad en n-hexano se determinó según la norma FDA 177, 1520 suspendiendo en un exceso de hexano una muestra del polipropileno. Las muestras preparadas eran película colada que tenía un grosor de 100 micrómetros, con lo que la película se cortó en cuadrados de aproximadamente $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$. La suspensión se introdujo en un autoclave a 50°C durante 2 horas. A continuación, el n-hexano se eliminó por evaporación y el residuo seco se pesó.

2. Composiciones:

CATALIZADOR

Se han utilizado catalizadores de Ziegler-Natta, es decir, TiCl_4 soportado sobre MgCl_2 con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador. Se utilizó dicitlopentildimetoxisilano (donador D) como donador de electrones externo. Las relaciones de Al/Ti y Al/donador se dan en la tabla 1.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Tipo de catalizador	TiCl_4 soportado sobre MgCl_2 con TEA como cocatalizador		
Tipo de donador	D	D	D
Relación Al/Ti (mol/mol)	258	248	194
Relación Al/donador (mol/mol)	50	50	60
Prepolimerización			
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	30	30	30
Presión (kPa)	5841	5843	5862
Tiempo de residencia (h)	0,37	0,37	0,37
Reactor de bucle			
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	85	85	93
Presión (kPa)	5798	5803	5811
Relación H ₂ /C ₃ (mol/kmol)	26,38	26,42	50,7
Tiempo de residencia (h)	0,62	0,63	0,2
Velocidad de producción (kg/h)	40,4	40,8	32,4
GPR 1			
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	75	75	95

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Tipo de catalizador	TiCl ₄ soportado sobre MgCl ₂ con TEA como cocatalizador		
Presión (kPa)	1750	1710	3000
Relación H ₂ /C ₃ (mol/kmol)	91	89	146
Relación C ₂ /C ₃ (mol/kmol)	350,72	350,54	0
Tiempo de residencia (h)	1,53	1,39	2
Velocidad de producción (kg/h)	1,78	2,92	26,72
GPR 2			
Temperatura (°C)	80	80	85,03
Presión (kPa)	1951	1874	2850
Relación C ₂ /C ₃ (mol/kmol)	1089	1099	590
Relación H ₂ /C ₂ (mol/kmol)	55	54	95
Velocidad de producción (kg/h)	7,4	8,4	11,5
Aditivación			
Irganox B225 (ppm)	2000	2000	2000
CaSt (ppm)	500	500	500
GMS 90 (ppm)	4000	4000	4000
Talco (ppm)	8000	8000	8000

5 El ejemplo comparativo CE1 era un polipropileno heterofásico con un caucho que tiene una T_g fuera del intervalo deseado. Las tres composiciones se estabilizaron con una combinación de Irganox B225 (Ciba Specialty Chemicals, Suiza) y estearato cálcico (Faci, Italia), se equiparon además con un agente antiestático (monoestearato de glicerol GMS90, Faci, Italia) y se nuclearon con talco Tital 10 (Ankerpoort, Países Bajos).

La fracción XCS de los ejemplos Ej1, Ej2 tienen las siguientes propiedades, tal como se enumeran en la tabla 2:

Tabla 2: Caracterización analítica de la fracción XCS.

	E1	E2	EC1
Cantidad /% en peso	26,9	19,3	17,8
Mw / kg/mol	200	190	200
Mn / kg/mol	57	59	65
Mw/Mn	3,5	3,2	3,1
Contenido de C3, % en peso	65,9	66,7	60,4
iV / dl/g	2,3	2,4	2,5
T _g / °C	-39	-38	-44

10 Las propiedades de los ejemplos de la presente invención y el ejemplo comparativo se comparan en la tabla 3. Puede verse que los ejemplos de la presente invención muestran claras ventajas tanto en flujo como en impacto a baja temperatura, particularmente propiedades de impacto con entalla Charpy, y también en extraíbles en hexano.

15 Tabla 3: Propiedades de los ejemplos de la presente invención Ej1 y Ej2 en comparación con el ejemplo comparativo EC1.

	Ej1	Ej2	EC1
MFR [g/10 min]	108	94	70
T _m [°C]	165	165	165
T _c [°C]	132,4	132,4	131,9
T _g (XCU) [°C]	0	0	0
T _g (XCS) [°C]	-39	-38	-44
N-hexano% en peso (FDA)	5,4	5,0	6,2

ES 2 546 114 T3

	Ej1	Ej2	EC1
Charpy NIS, +23°C [kJ/m ²] *	7,8	6,4	4,4
Charpy NIS, -20°C [kJ/m ²] *	4,1	4,4	3,6
IFWI, +23°C [J]	21,6	14,2	16,2
IFWI, 0°C [J]	16,7	12,2	12,2
IFWI, -20°C [J]	16,9	8,8	10,4
Módulo de tracción [MPa]	1310	1340	1510
Velocidad de impacto 1,5 m/s			

REIVINDICACIONES

1. Resina de polipropileno heterofásica que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de más de 40 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133 que comprende
 5 una matriz homopolimérica o copolimérica de propileno (A) y una fase de caucho de etileno-propileno (B) dispersada dentro de la matriz,
 en la que la resina de polipropileno heterofásica tiene
 una fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) con una viscosidad intrínseca de 1,2 dl/g o menos, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3, estando la fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) compuesta por
 10 unidades monoméricas de propileno en una cantidad, como mínimo, del 95% en peso, y
 una fracción soluble en p-xileno a 25°C (XCS),
 que tiene una viscosidad intrínseca de 2,3 a 3,0 dl/g, determinada según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 y que está compuesta por unidades monoméricas de propileno en una cantidad del 50% en peso o más, y que tiene una temperatura de transición vítrea Tg según lo medido mediante DSC según la norma ISO 6721-7 en una muestra moldeada por compresión que está constituida por la fracción XCS en el intervalo de -42 a -30°C.
 15
2. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1,
 con lo que una muestra moldeada por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ constituida por la resina de polipropileno heterofásica tiene una resistencia al impacto con entalla Charpy (Charpy NIS) a +23°C, como mínimo, de 5,5 kJ/m²,
 20 determinada según la norma ISO 179 1eA y
 con lo que una muestra de película colada que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica y que tiene un grosor de 100 micrómetros y una dimensión de 2,5 x 2,5 cm tiene una extractabilidad en n-hexano según la norma FDA 117, 1520 de por debajo del 6% en peso.
3. Resina de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 1 ó 2, en la que la fracción XCU tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 50 a 200 kg/mol, medido mediante GPC según la norma ISO 16014-1, y 16014-4.
 25
4. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción XCU está presente en una cantidad del 75 al 84% en peso de la resina de polipropileno heterofásica.
 30
5. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción XCS tiene un peso molecular promedio M_w de 150 a 250 kg/mol, medido mediante GPC según la norma ISO 16014-1, y 16014-4.
 35
6. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción XCS está presente en una cantidad del 16 al 25% en peso de la resina de polipropileno heterofásica.
7. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que una muestra moldeada por inyección que está constituida por la resina de polipropileno heterofásica tiene un impacto de peso en caída instrumentado a +23°C, como mínimo, de 12 J, determinado según la norma ISO 6603-2.
 40
8. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que una muestra moldeada por inyección que está constituida por el polipropileno heterofásico tiene un impacto de peso en caída instrumentado a +0°C, como mínimo, de 11 J, determinado según la norma ISO 6603-2.
 45
9. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que una muestra moldeada por inyección que está constituida por el polipropileno heterofásico tiene un impacto de peso en caída instrumentado a -20°C, como mínimo, de 7 J, determinado según la norma ISO 6603-2.
 50
10. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el módulo de tracción medido según la norma ISO 527-2 en muestras moldeadas por inyección de tipo F3/4 preparadas según la norma EN ISO 1873-2 es 1100 MPa o mayor.
11. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, obtenible mediante un proceso en reactor de fase triple, con lo que
 el primer reactor es un reactor de bucle que funciona en condiciones para producir un homopolímero o copolímero de propileno (A) que está compuesto por unidades monoméricas de propileno en una cantidad, como mínimo, del 95% en peso, y un MFR (2,16 kg, 230°C) de más de 270 g/10 min, y una solubilidad en xileno del 3,0% en peso o menos,
 60 el producto obtenido procedente del reactor de masa siendo alimentado a un primer reactor de fase gaseosa funcionando el primer reactor de fase gaseosa
 a una temperatura de 70 a 80°C,
 65 una presión de 1500 a 2000 kPa,
 una relación H₂/C₃ de 80 a 120 mol/kmol, y

una relación C2/C3 de 300 a 400 mol/kmol

el producto obtenido procedente del primer reactor de fase gaseosa siendo sometido a una etapa de desgasificación y, a continuación, siendo alimentado a un segundo reactor de fase gaseosa, funcionando el segundo reactor de fase gaseosa

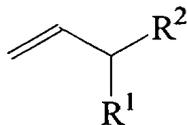
a una temperatura que difiere de la temperatura en el primer reactor de fase gaseosa en $\pm 10^{\circ}\text{C}$,
a una presión de 1800 a 2300 kPa,
una relación C2/C3 de 800 a 1200 mol/kmol,
una relación H2/C2 de 40 a 80.

12. Resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es producida en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta que comprende un donador externo y el sistema catalizador de Ziegler-Natta teniendo opcionalmente una relación Al/donador de por debajo de 55 y/o el sistema catalizador de Ziegler-Natta teniendo opcionalmente una relación Al/Ti de 200 o mayor.

13. Composición de polipropileno heterofásica que está constituida por

la resina de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y como mínimo, un agente nucleante en una cantidad de 0,1 a 1000 ppm con respecto al peso de la composición de polipropileno heterofásica total, y/o como mínimo, un aditivo en una cantidad de hasta el 1% en peso con respecto a la composición de polipropileno heterofásica, y/o como mínimo, un modificador en una cantidad de hasta el 10% en peso con respecto a la composición de polipropileno heterofásica.

14. Composición de polipropileno heterofásica, según la reivindicación 13, en la que el agente nucleante es un polímero de vinilo, estando el polímero de vinilo opcionalmente compuesto por unidades de vinilo, según la fórmula (I)



(I)

en la que R¹ y R², forman un sistema de anillo condensado o anillo saturado, insaturado o aromático opcionalmente sustituido, o R¹ y R² representan independientemente un alcano C₄₋₃₀ lineal o ramificado, un cicloalcano C₄₋₂₀ o un anillo aromático de C₄₋₂₀.

15. Artículo que comprende la resina de polipropileno heterofásica o composición de polipropileno heterofásica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.