(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 550 228**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2012 E 12791186 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2785787**

(54) Título: **Material de moldeo por soplado**

(30) Prioridad:

29.11.2011 EP 11191103

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HAUER, ANDREAS;
BERNREITNER, KLAUS;
GREIN, CHRISTELLE y
POTTER, GREGORY

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 550 228 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

Material de moldeo por soplado

La presente invención se dirige a una nueva composición de polipropileno adecuada para la preparación de artículos, tal como botellas, así como a artículos, es decir, botellas, hechas a partir de la nueva composición de polipropileno.

Es bien conocido en el campo de los polímeros que diferentes aplicaciones requieren polímeros específicamente adaptados para conseguir las exigentes propiedades individuales. Por ejemplo, un polímero utilizado para el moldeo por inyección debe necesariamente tener otras propiedades que un polímero utilizado para el moldeo por soplado.

El proceso de moldeo por extrusión y soplado, por ejemplo, es un proceso muy especial que permite de una manera flexible y barata la preparación de diferentes tipos de botellas con respecto al tamaño y a la forma. El principal inconveniente de este proceso es que la etapa de solidificación es muy especial en comparación con el moldeo por inyección normal.

En el proceso de moldeo por extrusión y soplado (EBM) una masa fundida de polímero se extrude primero a través de una matriz tubular en el aire, formando un tubo de polímero, y posteriormente soplando dicho tubo de polímero (típicamente llamado "parisón" en este campo técnico) hasta que el exterior del tubo alcanza los límites del molde. Cubrir la pared del molde plenamente con el tubo de polímero soplado es bastante difícil en comparación con el moldeo por inyección, debido a que el aire entre el tubo de polímero y el molde tiene que ser eliminado totalmente, que es una etapa de proceso exigente. Además el interior del tubo de polímero no está en contacto con el molde y, por lo tanto, sólo hay pocas posibilidades de influir en la estructura de la superficie interior del tubo. Como consecuencia de ello, la extrusión por soplado de artículos moldeados, tal como botellas, normalmente muestra propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, la propiedad de la superficie interior y/o exterior de las botellas de extrusión por soplado es típicamente no uniforme (líneas de flujo, fractura de fusión), lo que conduce a un menor brillo global y transparencia en comparación con las botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por soplado estirados por inyección (ISBM). Además las exigencias de resistencia al impacto y rigidez están aumentando constantemente. Especialmente, aumentar la rigidez se vuelve cada vez más importante debido a la necesidad de reducción del espesor de la pared.

Por lo tanto, todavía existe la demanda de productos moldeados por extrusión por soplado con propiedades ópticas y mecánicas mejoradas.

Así, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno que permita, entre otras cosas, la preparación de botellas mediante un proceso de moldeo por extrusión y soplado, en el que las botellas se caracterizan por sus buenas propiedades ópticas, resistencia al impacto y alta rigidez.

El hallazgo de la presente invención es que debe proporcionarse una composición que comprende un sistema heterofásico α-nucleado, en el que su matriz debe comprende un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno aleatorio, y en el que además en la matriz se dispersan un copolímero de propileno elastomérico y un polietileno. Para mejorar aún más las propiedades, la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de xileno frío soluble (XCS) debe ser más bien baja.

De acuerdo con una primera realización, la presente invención se dirige a una composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez medido según la norma ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 6,0 g/10 min, dicha composición comprende

(a) un homopolímero de propileno (H-PP),
(b) un copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(c) un copolímero de propileno elastomérico (E),
(d) un polietileno (PE), y
(e) agente de α-nucleación (NA),

en el que la composición de polipropileno es un sistema heterofásico en el que el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) forman la matriz de dicho sistema y el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) se dispersan en dicha matriz y en el que la composición de polipropileno no comprende ningún relleno y en el que el homopolímero de polipropileno tiene un índice de ramificación de al menos 0,95.

Preferiblemente, la composición de polipropileno de la primera realización se obtiene mediante la mezcla de un homopolímero de propileno (H-PP), un polietileno (PE), un agente de α-nucleación (NA) y un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) juntos. Dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) que se

dispersa en dicha matriz.

Por consiguiente, la presente invención se puede definir adicionalmente como una composición de polipropileno (segunda realización) que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 6,0 g/10 min, dicha composición comprende

(a) un homopolímero de propileno.(H-PP),
(b) copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende
(b1) una matriz que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(b2) un copolímero de propileno elastomérico (E) que se dispersa en dicha matriz,
(c) un polietileno (PE), y
(d) agente de α-nucleación (NA), en el que la composición de polipropileno no comprende ninguna carga mineral y en el que el homopolímero de polipropileno tiene un índice de ramificación de al menos 0,95.

Preferiblemente, la fracción xileno soluble en frío (XCS) de la composición de polipropileno de acuerdo con la primera y segunda realizaciones tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) en el intervalo de más de 0,7 a menor o igual 2,0 dl/g.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la composición de polipropileno de acuerdo con la primera y segunda realizaciones tiene propiedades superiores en comparación con las composiciones de polipropileno conocidas, en particular para las normalmente utilizadas para la procesos de moldeo por extrusión y soplado. La composición de polipropileno de la presente invención permite, en particular, producir botellas moldeadas por extrusión y soplado con alto brillo y transparencia a baja turbidez. Aún más, el material de la invención es rígido y presenta una buena resistencia al impacto (véase la parte experimental).

En una realización, la composición de polipropileno no comprende ningún de relleno, por ejemplo, ningún relleno mineral.

A continuación, la presente invención se describe con más detalle.

Como se mencionó anteriormente, se prefiere que la composición de polipropileno sea un sistema heterofásico.

El homopolímero de propileno (H-PP), el polietileno (PE), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y el copolímero de propileno elastomérico (E) son diferentes polímeros. Por ejemplo los cuatro polímeros difieren al menos en el contenido de comonómero. El homopolímero de propileno (H-PP) no comprende o casi no hay unidades diferentes a propileno (véase la definición de homopolímero). Además, el contenido de comonómero en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) no es más del 7,0% en peso, mientras que el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un contenido de al menos un 15% en peso de comonómero. Además, el contenido de etileno en el polietileno (PE) es al menos del 80% en peso.

La expresión "heterofásico" o "sistema heterofásico" tal como se utiliza en la presente invención indica que el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) están (finamente) dispersos en una matriz, en el que dicha matriz comprende el homopolímero de propileno (H- PP) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). En otras palabras, el copolímero elastomérico de propileno (E) y el polietileno (PE) forman inclusiones en la matriz, es decir, en la mezcla del homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Así, la matriz contiene (finamente) dispersos inclusiones que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico de propileno (E) y el polietileno (PE), respectivamente. En una realización, el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) forman inclusiones separadas en la matriz. En otra realización, el polietileno (PE) forma una fase separada en las inclusiones que están constituidas por el copolímero de propileno elastomérico (E). También es posible que la composición de polipropileno de acuerdo con esta invención comprenda inclusiones del copolímero de propileno elastomérico (E) o del polietileno (PE) y las inclusiones están constituidas por el copolímero de propileno elastomérico (E), en el que el polietileno (PE) está incrustado como una fase separada. El término "inclusión" según la presente invención indicará preferentemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del sistema heterofásico, siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Específicamente en DMTA la presencia de una estructura de múltiples fases se puede identificar por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Además, se prefiere que la composición de polipropileno comprenda como componentes poliméricos solamente el homopolímero de propileno (H-PP), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero elastomérico de propileno (E) y el polietileno (PE). En otras palabras, la composición de polipropileno puede contener aditivos adicionales, pero ningún otro polímero en una cantidad superior al 5% en peso, más preferiblemente superior al 3% en peso, tal como superior al 1% en peso, en base a la composición de polipropileno total, más preferiblemente basado en los polímeros presentes en la composición de polipropileno. Un polímero adicional que puede estar presente en tales cantidades bajas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido por la preparación del

copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define a continuación. En consecuencia, en particular se apreciará que la composición de polipropileno como se define en la presente invención contiene como componentes poliméricos solamente el homopolímero de propileno (H-PP), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E), y el polietileno (PE).

Especialmente buenas propiedades son alcanzables en el caso de que los componentes poliméricos individuales estén presentes en cantidades específicas.

Así, se prefiere que la composición de polipropileno comprenda

(a) 50,0 a 70,0% en peso, más preferiblemente del 58,0 a 68,0% en peso, del homopolímero de propileno (H-PP),
(b) 15,0 a 30,0% en peso, más preferiblemente del 18,0 a 26,0% en peso, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(c) 2,0 a 15,0% en peso, más preferiblemente del 4,0 a 12,0% en peso, del copolímero de propileno elastomérico (E),
(d) 3,0 a 15,0% en peso, más preferiblemente del 3,5 a 12,0% en peso, del polietileno (PE), y
(e) 0,0001 a 1,0% en peso, más preferiblemente del 0,01 a 1,0% en peso del agente de α-nucleación (NA),

en base a la composición de polipropileno total, preferiblemente en base a la cantidad total de los componentes (a) a (e).

Preferiblemente, los polímeros (a) a (d) constituyen la parte principal de los componentes poliméricos presentes en la composición de polipropileno. Por consiguiente, en una realización preferida, no más del 5% en peso, preferiblemente no más del 3% en peso, tal como del 0 al 3% en peso, más preferiblemente no más del 1% en peso, tal como del 0 al 1% en peso, de polímeros distintos de los polímeros (a) a (d) están presentes en la composición de polipropileno. El porcentaje indicado en este párrafo se basa en la cantidad total de polímeros presentes en la composición de polipropileno. En una realización específica, los polímeros (a) a (d) son los únicos polímeros en la actual composición de polipropileno.

Como se mencionó anteriormente, en una realización, la composición de polipropileno se obtiene mediante el uso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). Por consiguiente, se apreciará que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) constituye del 17 al 42% en peso, más preferiblemente del 22 al 36% en peso, de la composición de polipropileno, más preferiblemente de la cantidad total del homopolímero de propileno (H- PP), el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el polietileno (PE), y el agente de α-nucleación (NA) juntos.

Preferiblemente, la relación en peso entre el copolímero elastomérico de propileno (E) y el polietileno (PE) dentro de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1/5 a 4/1, más preferiblemente en el rango de 1/4 a 2/1.

Preferiblemente, la relación en peso entre el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) dentro de la composición de polipropileno está en el intervalo de 1/3 a 4/1, más preferiblemente en el intervalo de 1/1 a 1/5.

Además, se requiere que la composición de polipropileno tenga un índice de fluidez MFR_2 (230ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 6,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 g/10 min.

Preferiblemente, se desea que la composición de polipropileno sea termo mecánicamente estable. En consecuencia, se apreciará que la composición de polipropileno tiene una temperatura de fusión (T_m) medido de acuerdo con ISO 3146 de al menos 135ºC, más preferiblemente de al menos 140ºC, aún más preferiblemente en el intervalo de 135 a 165ºC, tal como en el intervalo de 140 a 162ºC.

El contenido de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de polipropileno instantánea es muy dependiente de la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E), ya que este polímero es completamente soluble o en sus cercanías completamente soluble en xileno frío, mientras que los componentes de polímero restantes, es decir, el propileno homopolímero (H-PP), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y el polietileno (PE), de la composición de polipropileno son casi insolubles en xileno frío, tal como el polietileno (PE), o solamente soluble en una medida limitada en xileno frío, tal como el homopolímero de propileno (H-PP) o el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Por consiguiente, se apreciará que el contenido de xileno soluble en frío (XCS) que se determinó a 25ºC según la norma ISO 16152 de la composición de polipropileno está preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 30,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 6,0 al 24,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 7,0 al 22,0% en peso.

En una realización preferida de la presente invención, el copolímero de propileno elastomérico (E) tiene un peso

molecular promedio en peso bastante bajo, ya que esto promueve la formación de pequeñas partículas, es decir, pequeñas inclusiones dentro de la matriz del sistema heterofásico. Los valores bajos de viscosidad intrínseca (IV) reflejan un peso molecular medio de bajo peso. A medida que el copolímero de propileno elastomérico (E) domina la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno total, la viscosidad intrínseca (IV) de dicha fracción debe ser preferentemente más bien baja. Por lo tanto, se aprecia que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con ISO 1628-1 (a 135ºC en decalina) en el intervalo de igual o más de 0,7 a igual o inferior a 2,2 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 0,8 a igual o menor que 1,9 dl/g.

Además, también el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de etileno, de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de polipropileno total está dominada por el copolímero de propileno elastomérico (E). Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómero, más preferiblemente el contenido en etileno, de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición total de polipropileno está en el intervalo de igual o más de 15 a igual o inferior al 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 18 a igual o menor del 32% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 20 a igual o inferior al 30% en peso. Por consiguiente, se apreciará que el contenido de propileno de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición total de polipropileno está en el intervalo de igual o más de 65 a igual o inferior al 85% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 68 a igual o menor del 82% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 70 a igual o menor del 80% en peso.

En una realización específica, la composición de polipropileno se define además por su rigidez. Por consiguiente, se apreciará que la composición de polipropileno tiene un módulo de tracción medido según la norma ISO 527-2 de al menos 1000 MPa, más preferiblemente de al menos 1050 MPa, aún más preferiblemente de al menos 1100 MPa, aún más preferiblemente en el intervalo de 1000 a 1500 MPa, aún todavía más preferiblemente en el intervalo de 1050 a 1450 MPa, como en el intervalo de 1100 a 1400 MPa.

Alternativamente o adicionalmente a la rigidez, la composición de polipropileno tiene un buen comportamiento al impacto. De acuerdo con ello, se prefiere que la composición de polipropileno tenga una resistencia al impacto determinada según la norma ISO 179/1eA a 0ºC de al menos 1,5 kJ/m^2, más preferiblemente de al menos 1,8 kJ/m^2, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,t a 7,0 kJ/m^2, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 5,0 kJ/m^2.

Además, la composición de polipropileno de la presente invención se caracteriza por sus buenas propiedades ópticas. Por lo tanto, se prefiere que la composición de polipropileno actual tenga una turbidez determinada de acuerdo con ASTM D 1003-07 en placas moldeadas por inyección de 1 mm de espesor igual o inferior al 25%, más preferiblemente igual o por debajo del 20%, aún más preferiblemente igual o por debajo del 18%, aún más preferiblemente en el intervalo del 5 al 25%, aún todavía más preferiblemente en el intervalo del 10 al 20%, como en el intervalo del 12 al 18%.

A continuación, los componentes individuales de la composición de polipropileno instantánea se definen en más detalle.

Un componente importante es el homopolímero de propileno (H-PP). Como se mencionó anteriormente, el homopolímero de propileno (H-PP) constituye con el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) la matriz de la composición de polipropileno. Por consiguiente, el homopolímero de propileno (H-PP) debe ser un polímero (semi) cristalino. Tales polímeros muestran temperaturas de fusión bastante altas. De acuerdo con ello, se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga un punto de fusión de al menos 150ºC, más preferiblemente de al menos 155ºC, aún más preferiblemente de al menos 158ºC, aún más preferiblemente en el intervalo de 150 a 168ºC, aún todavía más preferiblemente en el intervalo de 155 a 166ºC, como en el intervalo de 158 a 165ºC.

La expresión "homopolímero de propileno (H-PP)" tal como se utiliza a lo largo de la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, igual o por debajo del 99,5% en peso, más preferiblemente igual o por debajo de 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida, sólo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno (H-PP).

La estructura de ramificación de un polímero tiene una influencia significativa en muchas propiedades del polímero, entre otras, la resistencia en estado fundido. Un polímero de propileno con una estructura de ramificación tiene una mayor resistencia de fusión que en el mismo polímero de propileno con una estructura lineal. Cuando se trata con polímeros de propileno con una alta resistencia a la fusión, la expresión "polipropileno de alta resistencia en estado fundido" es de uso común.

Se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) no sea un polipropileno de alta resistencia en estado fundido. El homopolímero de propileno (H-PP) de la presente invención difiere de un polipropileno de alta resistencia en estado fundido en la estructura de ramificación. El homopolímero de propileno (H-PP) es predominantemente de estructura lineal, mientras que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido es predominantemente de

estructura ramificada.

La estructura ramificada puede ser definida por el índice de ramificación g'. Se prefiere que el homopolímero (H-PP) tenga un índice de ramificación g' más alto en comparación con el índice de ramificación g' de un polipropileno de alta resistencia en estado fundido.

Se prefiere que el homopolímero de propileno (H-PP) tenga un índice de ramificación g' de al menos 0,90, preferiblemente al menos 0,95, en particular al menos 0,98.

En una realización, el homopolímero (H-PP) es absolutamente lineal y tiene un índice de ramificación g' de 1,0.

Preferiblemente, el homopolímero de propileno (H-PP) tiene un caudal de masa fundida MFR2 (230ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,3 a igual o por debajo de 3,5 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 2,5 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2,0 g/10 min.

En una realización preferida, el homopolímero de propileno (H-PP) tiene un contenido soluble en xileno en frío más bien bajo. Por consiguiente, se apreciará que el contenido de xileno soluble en frío (XCS) determinado a 25ºC según la norma ISO 16152 del homopolímero de propileno (H-PP) es preferiblemente inferior al 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 al 2,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 al 2,0% en peso.

El homopolímero de propileno (H-PP) tal como se define en la presente invención se conoce en la técnica y está disponibles comercialmente. Típicamente, el homopolímero de propileno (H-PP) se ha producido en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

Como se indicó anteriormente, la matriz de la composición de polipropileno deberá contener adicionalmente un copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Al igual que el homopolímero de propileno (H-PP), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) debe ser un polímero (semi)cristalino. De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero de propileno (R-PP) tenga un punto de fusión de al menos 130ºC, más preferiblemente de al menos 135ºC, aún más preferiblemente en el intervalo de 130 a 155ºC, aún más preferiblemente en el intervalo de 135 a 150ºC.

En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior al 7,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más del 1,5 a igual o por debajo del 6,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 2,5 a igual o inferior al 5,0% en peso.

Como es evidente a partir de la expresión "copolímero de propileno", dicho polímero debe comprende además de propileno otras unidades de monómero. En consecuencia, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o C_4 a C_{12} α-olefinas, en particular etileno y/o C_4 a C_8 α-olefinas, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de la presente invención comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención puede comprender, preferiblemente consiste en, dos fracciones diferentes. De acuerdo con ello, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprenda, más preferiblemente consista en, una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), ambas fracciones difieren en el índice de fluidez y/o en el contenido de comonómero, este último preferido. En una realización, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) es la fracción magra del comonómero, mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es la fracción rica del comonómero.

En consecuencia, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, preferiblemente comprende al menos un 90% en peso, más preferiblemente comprende por lo menos un 98% en peso, como consiste en,

(a) una primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y
(b) una segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2),

juntos.

Preferiblemente la relación en peso [(R-PP1)/(R-PP2)] entre la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) es 70/30 a 30/70, más preferiblemente 60/40 a 40/60, aún más preferiblemente 55/45 a 45/55, como 50/50.

La primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) preferiblemente comprenden monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo. comonómeros tales como etileno y/o C_4 a C_{12} α-olefinas, en particular etileno y/o C_4 a C_8 α-olefinas, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden, especialmente consisten en, los monómeros copolimerizables con propileno de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden - aparte de propileno - unidades derivables a partir de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el primer copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) comprenden unidades derivables de etileno y propileno solamente. Se prefiere especialmente que la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) contengan los mismos comonómeros. Así, en una realización específica, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) contienen solamente propileno y etileno como unidades polimerizables.

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior al 5,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 1,0 a igual o por debajo del 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 1,5 a igual o inferior al 3,5% en peso, preferiblemente con la condición de que el contenido de comonómero de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) es inferior, preferiblemente al menos menor al 0,5% en peso, que el contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

Por consiguiente, se apreciará que la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) tiene un contenido de comonómero en el intervalo de igual o más de 1,0 a igual o inferior al 8,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o mayor que 2,0 a igual o por debajo del 7,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 3,5 a igual o inferior al 6,0% en peso.

Además, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tenga un índice de fluidez MFR_2 (230ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o por debajo de 8,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 1,5 a igual o por debajo de 6,0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 2,5 a igual o inferior a 5,0 g/10 min.

Un componente adicional esencial de la composición de polipropileno es el copolímero de propileno elastomérico (E).

El copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo, comonómeros tales como etileno y/o C_4 a C_{12} α-olefinas, en particular etileno y/o C_4 a C_8 α-olefinas, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende - aparte de propileno - unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Así, en una realización especialmente preferida, la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno solamente.

Las propiedades de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) influyen principalmente en el contenido de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de polipropileno final. Esto resulta del hecho de que de acuerdo con la presente invención, el copolímero de propileno elastomérico (E) de la composición de polipropileno actual preferiblemente constituye más del 80% de la fracción soluble de xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno.

En consecuencia, la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E) se considera que es la misma que para la fracción de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de polipropileno final. Por lo tanto, en relación con la viscosidad intrínseca (IV) del copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a la fracción soluble de xileno en frío de la composición de polipropileno final. La información proporcionada para la fracción soluble de xileno en frío (XCS) en este sentido es igualmente aplicable al copolímero de propileno elastomérico (E).

Además, el contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E) tiende a ser más alto que en la fracción de xileno soluble en frío (XCS) de la composición de polipropileno final. Por consiguiente, en una realización preferida, el contenido de comonómero, más preferiblemente contenido en etileno, del copolímero de propileno elastomérico (E) está en el intervalo de igual o más de 15 a igual o inferior al 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 20 a igual o menor del 30% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 22 a igual o menor del 28% en peso. Por consiguiente, se apreciará que el contenido de propileno del copolímero de propileno elastomérico (E) está en el intervalo de igual o más de 65 a igual o inferior al 85% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 70 a igual o menos del 80% en peso, aún más preferiblemente

en el intervalo de igual o más de 72 a igual o menor del 78% en peso.

Como se mencionó anteriormente, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) puede proporcionarse como un sistema heterofásico. Por consiguiente, a continuación se proporciona información para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz que es el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) que se dispersan en dicha matriz.

Al igual que la composición de polipropileno, también el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) muestra fases distintivas, es decir, es un sistema heterofásico. En consecuencia, el copolímero de propileno elastomérico (E) es (finamente) disperso en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). En otras palabras, el copolímero de propileno elastomérico (E) forma inclusiones en la matriz, es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Así, la matriz contiene (finamente) dispersas inclusiones que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). En el contexto del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) el término "inclusión" debe interpretarse de la misma manera como se define para la composición de polipropileno.

Así, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende preferiblemente como componentes de polímero sólo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero ningún otro polímero en una cantidad superior al 5% en peso, más preferiblemente inferior o igual al 3% en peso, como superior al 1% en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico total (RAHECO), más preferiblemente basado en los polímeros presentes en el copolímero de propileno (RAHECO). Un polímero adicional que puede estar presente en tales cantidades bajas es un polietileno que es un producto de reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En consecuencia, en particular, se apreciará que un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define en la presente invención contiene sólo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente un polietileno (diferente al de polietileno (PE) como se define en la presente invención) en cantidades como se ha mencionado en este párrafo. En otra realización preferida, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define en la presente invención contiene sólo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) como componentes de polímero.

Al igual que para la composición de polipropileno final, las propiedades de la fase de copolímero de propileno elastomérico (E) influyen en gran medida en el contenido de xileno soluble en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

En consecuencia, la fracción de xileno soluble en frío (XCS) determinada a 25ºC según la norma ISO 16152, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente está en el intervalo de 15 al 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 18 al 30% en peso.

Por otra parte, la cantidad del copolímero de propileno elastomérico (E) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) está preferiblemente en el intervalo de 10 al 30% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 12 al 25% en peso.

Además, se prefiere que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga la misma viscosidad intrínseca (IV) que la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de polipropileno final.

Consideraciones similares se aplican para el contenido de comonómero. Así, se prefiere que el contenido de comonómero, preferiblemente el contenido de etileno, dentro de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es igual o inferior a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 15 a igual o menor que 35% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 20 a igual o menor que 30% en peso. En consecuencia, el contenido de propileno de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es igual o más de 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 65 a igual o inferior a 85% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de igual o más de 70 a igual o menor que 80% en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230ºC) medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 6,0 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 5,0 g/10 min.

En una realización preferida, se apreciará que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión (T_m) medida de acuerdo con ISO 3146 de al menos 130ºC, más preferiblemente de al menos 135ºC, aún más preferiblemente en el intervalo de 130 a 155ºC, aún más preferiblemente en el intervalo de 135 a 150ºC.

Preferiblemente, el contenido de propileno en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es 85,0 a 96,0% en peso, más preferiblemente 88,0 a 94,0% en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico total (RAHECO), basado más preferentemente en la cantidad de componentes de polímero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), todavía más preferiblemente basado en la cantidad del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) juntos. La parte restante constituye los comonómeros tal como se define para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente, preferiblemente etileno.

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) de la composición de polipropileno se pueden producir por separado y mezclarse con los otros componentes obligatorios para esta invención. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) se produzcan en un proceso de polimerización secuencial para obtener así copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por ejemplo, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención se produce preferentemente en un proceso de múltiples etapas conocido en la técnica, en el que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es producido al menos en un reactor de suspensión, preferentemente en un reactor de suspensión y posteriormente en un reactor de fase gaseosa, y, posteriormente, el copolímero de propileno elastomérico (E) se produce por lo menos en un reactor de fase gas. Más preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos tres reactores, preferiblemente tres reactores, conectados en serie. Por consiguiente, en caso de un sistema de tres reactores, en el primero y segundo reactor la matriz, es decir, la primera fracción de copolímero propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es/son producidos, mientras que en el tercero reactor se obtiene el copolímero de propileno elastomérico (E).

Preferiblemente un procedimiento de polimerización tales secuencial comprende las etapas de:

(a) polimerización de propileno y al menos un etileno y/o C_4 a C_{12} α-olefina en un primer reactor (R1) para la obtención de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1),

(b) transferencia de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) en un segundo reactor (R2),

(c) polimerización en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) de propileno y al menos uno de etileno y/o C_4 a C_{12} α-olefina obteniendo de este modo la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) forman la fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

(d) transferencia de la fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de la etapa (c1) en un tercer reactor (R3),

(e) polimerización en el tercer reactor (R3) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (c1) de propileno y al menos un etileno y/o C_4 a C_{12} α-olefina obteniendo con ello un copolímero de propileno elastomérico (E), el copolímero de propileno elastomérico (E) se dispersa en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

Por supuesto, en el primer reactor (R1) puede ser producida la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) y en el segundo reactor (R2) se obtiene la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1).

Preferiblemente entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) los monómeros son expulsados.

Para realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), y el copolímero de propileno elastomérico (E) se hace referencia a las definiciones dadas anteriormente.

El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se produce en al menos dos, al igual que tres reactores conectados en serie. En consecuencia, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferiblemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), y un tercer reactor (R3). El término "reactor de polimerización" indica que lleva a cabo la polimerización principal. Así, en caso de que el proceso conste de cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consistir en" sólo es una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor continuo o reactor de tanque sencillo discontinuo agitado o de bucle que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos un 60% (partes en peso) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en

masa) (LR).

El segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son preferentemente reactores en fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho o de fluidos mecánicamente mezclados. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluidizado agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/seg. Por lo tanto, se apreciará que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia para el proceso instantáneo se utilizan al menos dos, preferiblemente tres reactores de polimerización, es decir, un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1) y un reactor de segunda fase gaseosa (GPR-2) conectados en serie. Si es necesario antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase gas-bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

Un proceso en fase de suspensión-gas adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se ha definido anteriormente las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) puede ser como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50ºC a 110ºC, preferiblemente entre 60ºC y 100ºC, más preferiblemente entre 68 y 95ºC,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferentemente entre 40 bar a 70 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo que las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50ºC a 130ºC, preferiblemente entre 60ºC y 100ºC,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferentemente entre 15 bar a 35 bar,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

La condición en el tercer reactor (R3), preferentemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), es similar al segundo reactor (R2).

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas del reactor.

En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, bucle está en el rango de 0,1 a 2,5 hora, por ejemplo 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como 0,5 a 4,0 horas.

Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

Preferentemente, el procedimiento comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y, opcionalmente, un cocatalizador.

En una realización preferida, la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión a granel en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con menor cantidad de reactivos y otros componentes opcionalmente inertes disueltos en la misma.

La reacción de prepolimerización se realiza típicamente a una temperatura de 10 a 60ºC, preferiblemente de 15 a 50ºC, y más preferiblemente de 20 a 45ºC.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser lo suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo 30 a 70 bar.

Los componentes del catalizador son preferiblemente todos introducidos a la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente sólido del catalizador (i) y el cocatalizador (ii) se pueden alimentar por separado es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de polimerización posteriores. También en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtiene una reacción de polimerización suficiente en la misma.

Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, el hidrógeno se puede añadir en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y parámetros de reacción está dentro de la experiencia de la técnica.

De acuerdo con la invención, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene por un proceso de polimerización de múltiples etapas, como se describió anteriormente, en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas Ziegler-Natta que comprende un componente en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño predeterminado, que ha sido producido en un procedimiento que comprende:

a) preparar una solución de un complejo de un metal del Grupo 2 y un donante de electrones haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho donante de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico,
b) hacer reaccionar dicho complejo en solución con un compuesto de un metal de transición, preferiblemente de cualquiera de los grupos 4 - 6, para producir una emulsión la fase dispersada de que contiene más de 50% en moles del metal del Grupo 2 en dicho complejo.
c) mantener las partículas de dicha fase dispersada dentro del intervalo de tamaño medio de 5 a 200 micrómetros, preferiblemente 10 a 100 micrómetros, incluso más preferiblemente 20 a 50 micrómetros por agitación en presencia de un estabilizador de emulsión y
d) solidificar dichas partículas, y recuperar, opcionalmente lavando dichas partículas para obtener dicho componente catalizador.

El metal del grupo 2 utilizado en la preparación del catalizador es preferiblemente magnesio y el medio orgánico líquido para la reacción del compuesto de metal del grupo 2 comprende preferiblemente un hidrocarburo aromático C_6-C_{10}, preferiblemente tolueno.

Un compuesto donador de electrones a reaccionar con el compuesto de metal del grupo 2 es preferentemente un mono- o diéster de un ácido carboxílico aromático o diácido, siendo este último capaz de formar un complejo estructurado a modo de quelato. Dicho éster de ácido carboxílico aromático o diéster se pueden formar in situ por reacción de un cloruro de ácido carboxílico aromático o dicloruro de diácido con un C_2-C_{16} alcanol y/o diol, y es preferentemente ftalato de dioctilo o bis-(2-etilhexil) ftalato.

La reacción para la preparación del complejo de metal del grupo 2 se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 20 a 80ºC, y en el caso de que el metal del grupo 2 es el magnesio, la preparación del complejo de magnesio ventajosamente se puede llevar a cabo a una temperatura de 50 a 70ºC.

El compuesto de un metal del grupo 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de un metal del grupo 4. El metal del grupo 4 es preferentemente titanio, y su compuesto a reaccionar con el complejo de un metal del grupo 2 es preferentemente un haluro.

En una realización todavía adicional de la invención, el compuesto de un metal del grupo 4 a 6 también se puede seleccionar de metales del grupo 5 y el grupo 6, tales como Cu, Fe, Co, Ni y/o compuestos de Pd.

En una realización preferida del proceso de producción del catalizador un agente minimizador de turbulencias (TMA) se añade a la mezcla de reacción antes de solidificar dichas partículas de la fase dispersa, siendo el TMA inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo condiciones de reacción.

El agente minimizador de turbulencias (TMA) o mezclas de los mismos son preferentemente polímeros que tienen cadenas principales de carbono alifáticos lineales, que pueden ser ramificados con cadenas laterales cortas solamente con el fin de servir para condiciones de flujo uniformes cuando se agita. Dicho TMA, en particular, se selecciona preferiblemente de polímeros de alfa-olefina que tienen un peso molecular Mw alto (medido por cromatografía de permeación en gel) de aproximadamente 1 a 40 x 10^6, o mezclas de los mismos. Especialmente preferidos son los polímeros de monómeros de alfa-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o sus mezclas, que tienen el peso molecular y la estructura general del esqueleto tal como se definió anteriormente. Más preferiblemente, el TMA es polideceno.

Por lo general, dicho agente minimizador de turbulencias se puede añadir en cualquier etapa del proceso antes de que comience la formación de partículas, es decir, a más tardar antes de la solidificación de la emulsión, y se añade a la emulsión en una cantidad de 1 a 1000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Una realización preferida del procedimiento para la producción de catalizadores para la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la presente invención comprende: preparar una solución de un complejo de magnesio haciendo reaccionar el compuesto de magnesio alcoxi y un donante de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático C_6-C_{10} que comprende un hidrocarburo aromático C_6-C_{10} o una mezcla de hidrocarburo aromático C_6-C_{10} e hidrocarburo alifático C_5-C_9; hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de al menos un metal del grupo 4 de valencia cuatro a una temperatura superior a 10ºC y menos de 60ºC, para producir una emulsión de una fase más densa, $TiCl_4$/ tolueno-insoluble, dispersada de aceite que tiene una relación de metal del grupo 4/Mg mol de 0,1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar metal del grupo 4/Mg de 10 a 100; manteniendo las gotitas de dicha fase dispersada dentro del intervalo de tamaño de 5 a 200 micrómetros mediante agitación en presencia de un estabilizador de emulsión mientras se calienta la emulsión para solidificar dichas gotitas y la adición de un agente minimizador de turbulencia a la mezcla de reacción antes de la solidificación de dichas gotas de la fase dispersa siendo dicho agente minimizador de turbulencia inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo condiciones de reacción; y solidificar dichas partículas de la fase dispersa por calentamiento y la recuperación de las partículas de catalizador obtenidas.

Dichas fases dispersas y dispersadas son, pues, distinguibles una de otra por el hecho de que el aceite más denso, si entra en contacto con una solución de tetracloruro de titanio en tolueno, no se disolverá en el mismo. Una solución de $TiCl_4$/ tolueno adecuada para establecer este criterio sería una que tiene una relación molar TiCLt/tolueno de 0,1 a 0,3. La fase dispersa y dispersada también se distinguen por el hecho de que la gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto de metal del grupo 4 está presente en la fase dispersada, tal como se revela por comparación de las relaciones del respectivo grupo 4 metal/Mg Mol.

En efecto, por lo tanto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del grupo 4, que es el precursor del catalizador final, se convierte en la fase dispersada, y procede a través de etapas de procesamiento adicionales a la forma final de partículas secas. La fase dispersa, todavía contiene una cantidad útil de metal del grupo 4, puede ser reprocesada para la recuperación de ese metal.

La producción de una de dos fases, en lugar de un producto de reacción de una sola fase se alentada por la realización del complejo de Mg/ reacción del compuesto del grupo 4 de metal a baja temperatura, especialmente por encima de 10ºC pero por debajo de 60ºC, preferiblemente entre 20 y 50ºC. Dado que las dos fases naturalmente tienden a separarse en una fase más densa inferior y una fase sobrenadante más ligera, es necesario mantener el producto de reacción como una emulsión por agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión.

Las partículas resultantes de la fase dispersada de la emulsión son de un tamaño, una forma (esférica) y la uniformidad que hacen que el catalizador final sea extremadamente efectivo en la polimerización de olefinas. Esta morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar las partículas, y por supuesto a través de las etapas de lavado y secado finales. Es, por el contrario, difícil hasta el punto de que sea imposible lograr tal morfología por precipitación, debido a la falta de control fundamental de nucleación y crecimiento, y el gran número de variables que afectan a estos eventos.

El donador de electrones es preferiblemente un éster de ácido carboxílico aromático, ésteres particularmente preferidos son ftalato de dioctilo y bis-(2-etilhexil) ftalato. El donante puede convenientemente ser formado in situ por reacción de un precursor de cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcanol C_2-C_{16} y/o diol. El medio líquido comprende preferiblemente tolueno.

Además, agentes emulsionantes/ estabilizadores de emulsión se pueden utilizar, adicionalmente, de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. A tales efectos, se puede utilizar por ejemplo, tensioactivos, por ejemplo, una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizadores de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales éster de tamaño medio que tienen más de 10, preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30, y preferiblemente 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral del éster. Particularmente preferidos son los acrilatos no ramificados C_{12} a C_{20} tales como poli (hexadecil)-metacrilato y poli (octadecil)-metacrilato.

Se ha encontrado que se obtienen los mejores resultados cuando la relación del metal del grupo 4 /Mg mol del aceite más denso es de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y la del aceite de fase dispersa es 55 a 65. Generalmente, la relación de la relación de moles de metal del grupo 4/Mg en el aceite de la fase dispersa respecto al aceite más denso es al menos 10.

La solidificación de las gotitas de la fase dispersada por calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una

temperatura de 70 a 150ºC, normalmente a 90 a 110ºC.

El catalizador finalmente obtenido es deseablemente en forma de partículas que tienen rangos de tamaño medio de 5 a 200 micrómetros, preferiblemente 10 a 100 micrómetros, más preferiblemente 20 a 50 micrómetros.

Los reactivos se pueden añadir al medio de reacción aromático en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere que en una primera etapa el compuesto de magnesio alcoxi se haga reaccionar con un precursor de haluro de ácido carboxílico del donador de electrones para formar un intermedio; y en una segunda etapa el producto obtenido se hace reaccionar adicionalmente con el metal del grupo 4. El compuesto de magnesio preferiblemente contiene de 1 a 20 átomos de carbono por grupo alcoxi, y el ácido carboxilo debe contener al menos 8 átomos de carbono.

La reacción del compuesto de magnesio, haluro de ácido carboxílico y el alcohol procede satisfactoriamente a temperaturas en el rango de 20 a 80ºC, preferiblemente 50 a 70ºC. El producto de esa reacción, el "complejo de Mg", se hace reaccionar con el compuesto de metal del grupo 4 a una temperatura inferior, para llevar a cabo la formación de un producto de dos fases, aceite en aceite.

El medio de reacción que se utiliza como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, este último conteniendo preferiblemente de 5 a 9 átomos de carbono, más preferiblemente 5 a 7 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el medio de reacción líquido utilizado como disolvente en la reacción es aromático y se selecciona más preferiblemente de hidrocarburos tales como bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente de bencenos alquilados, incluso más preferiblemente de tolueno y los xilenos, y lo más preferiblemente tolueno. La relación molar de dicho medio aromático respecto al magnesio es preferiblemente menor de 10, por ejemplo de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 9.

El grupo alcoxi compuesto de magnesio se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, complejos de dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado entre el grupo que consiste en dialquil de magnesio, alcóxidos de magnesio alquilo, haluros de magnesio alquilo y dihaluros de magnesio. Además, puede ser seleccionado entre el grupo que consiste de magnesios dialquiloxi, magnesios diariloxi, haluros de magnesio alquiloxi, haluros de magnesio ariloxi, alcóxidos de magnesio alquilo, alcóxidos de magnesio arilo y arilóxidos de magnesio alquilo.

El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio tal como dicloruro de magnesio o un dialquil magnesio de la fórmula $R'_xR''_yMg$, en el que x + y 2 y x e y están en el rango de 0,3 a 1,7 y cada uno de R' y R" es un similar o diferente a C_1-C_{20} alquilo, preferiblemente un similar o diferente C_4-C_{10} alquilo. Los alquilos de magnesio típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. Preferiblemente R' es un grupo butilo y R" es un grupo octilo, es decir el compuesto dialquil magnesio es butiloctil magnesio, lo más preferiblemente el compuesto de dialquil magnesio es $Mg\ [(Bu)_{1,5}\ (Oct)_{0,5}]$.

Dialquil magnesio, alcóxido de alquil magnesio o dihaluro de magnesio puede reaccionar con un alcohol polihídrico $R(OH)_m$, estando m en el intervalo de 2-4, o un alcohol monohídrico ROH o mezclas de los mismos.

Un alcohol polivalente típico C_2 a C_6 puede ser de cadena lineal o ramificada e incluye etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butileno, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butileno, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, y trioles tales como glicerol, propano metilol y pentaeritritol.

El medio de reacción aromático puede contener también un alcohol monohídrico, que puede ser lineal o de cadena ramificada. Típicos alcoholes monohídricos C_1-C_5 son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec. butanol, terc. butanol, n-amil alcohol, alcohol iso-amilo, sec. alcohol de amilo, terc. alcohol de amilo, carbinol dietílico, akt. alcohol de amilo, sec. alcohol isoamílico, terc. carbinol butilo. Típicos alcoholes monohídricos C_6-C_{10} son hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil carbinol, 1-decanol, y 2,7-dimetil-2-octanol. Típicos alcoholes monohídricos $>C_{10}$ son n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, n-1-hexadecanol, n-1-heptadecanol, y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos del catalizador.

Alcoholes monohídricos preferibles son los de la fórmula ROH en la que R es un grupo alquilo C_2-C_{16}, más preferiblemente un grupo alquilo C_4-C_{12}, en particular 2-etil-1-hexanol o 1-octanol. Preferiblemente, esencialmente todo el éster de ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferiblemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferiblemente un dihaluro de ácido dicarboxílico insaturado, más preferiblemente dicloruro del ácido ftálico, con el alcohol monohídrico.

El compuesto de un grupo 4 de metal de valencia cuatro que contiene un halógeno es preferiblemente un tetrahaluro de titanio. Equivalente al tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de titanio alcoxi y un agente de

halogenación, que son capaces de formar un tetrahaluro de titanio in situ. El haluro más preferido es el cloruro.

Como es sabido, la adición del al menos un hidrocarburo halogenado durante el proceso de preparación del catalizador puede conducir a una mayor actividad catalítica mejorada. Hidrocarburos halogenados reactivos preferiblemente tienen la fórmula $R'''X'''_n$, en la que R''' es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{20}, en particular un grupo hidrocarbilo alifático C_1-C_{10}, X''' es un halógeno, preferiblemente cloro, y n es un número entero de 1 a 4.

Tales hidrocarburos clorados incluyen monoclorometano, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tetraclorometano, monocloroetano, (1,1) dicloroetano, (1,1) dicloroetano; (1,1,1) tricloroetano, (1,1,2) tricloroetano, (1,1,1,2)-tetraclororetano, (1,1,2,2) tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, (1,2) dicloropropano, (1,3) dicloropropano, (1,2,3)-tricloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, cloruro de isobutilo, terc. cloruro de butilo, (1,4) diclorobutano, 1-cloropentano, y (1,5)-dicloropentano. Los hidrocarburos clorados también pueden ser insaturados, siempre que la insaturación no actúe como veneno de catalizador en el catalizador final.

En la fórmula anterior, R''' es preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{10}, X''' es preferiblemente cloro y n es preferiblemente 1 o 2. Los compuestos preferidos incluyen cloruro de butilo (BuCl), dicloroalcanos tales como (1,4) diclorobutano, y cloruro de butilo terciario.

La preparación del catalizador como se describe aquí se puede llevar a cabo de forma discontinua, semi-continua o continua. En tal proceso semi-continuo o continuo, la solución del complejo del metal del grupo 2 y dicho donante de electrones, que se prepara haciendo reaccionar el compuesto de dicho metal con dicho donante de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, se mezcla con al menos un compuesto de un metal de transición que podría ser disuelto en el mismo o en un medio de reacción líquido orgánico diferente. La solución así obtenida se agita entonces, posiblemente en la presencia de un estabilizador de emulsión, y luego la emulsión agitada se alimenta a un reactor de gradiente de temperatura, en el que la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, lo que conduce a la solidificación de las gotitas de una fase dispersada de la emulsión. El TMA está contenido preferiblemente en la solución del complejo o se añade a la solución antes de alimentar la solución agitada en el reactor gradiente de temperatura.

Cuando se alimenta dicha emulsión agitada en el reactor de gradiente de temperatura, un disolvente inerte, en el que las gotitas no son solubles, puede ser alimentado adicionalmente en ese reactor de gradiente con el fin de mejorar la formación de gotitas y así conduce a un tamaño de grano uniforme de las partículas del catalizador, que se forman en el reactor de gradiente de temperatura al pasar a través de dicha línea. Tal disolvente adicional puede ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico, que se utiliza para preparar la solución del complejo del metal del grupo 2 como se explicó anteriormente en más detalle.

Las partículas solidificadas del catalizador posteriormente se pueden recuperar por una unidad de filtrado en la corriente y se someten preferiblemente a un lavado con el fin de eliminar los componentes iniciales sin reaccionar.

El producto en partículas recuperado se lava al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que se selecciona preferiblemente de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo, 90ºC), que puede incluir una pequeña cantidad, preferiblemente aproximadamente 0,01 - 10% en volumen de $TiCl_4$ o un cloruro de alquil aluminio, tales como cloruro de dietil aluminio (DEAC), en el mismo. Una etapa de lavado adicional se lleva a cabo ventajosamente con heptano, más preferiblemente con heptano caliente (por ejemplo, 90ºC), y una etapa de lavado adicional con pentano. Una etapa de lavado típicamente incluye varias subetapas. Una secuencia de lavado es favorecida, por ejemplo, una etapa de lavado con tolueno a 90ºC, dos etapas de lavado con heptano a 90ºC y una o dos etapas de lavado con pentano a temperatura ambiente.

Finalmente, el catalizador lavado se seca, por ejemplo, por evaporación o barrido con nitrógeno.

Después de lavar y secar el catalizador puede ser almacenado para su uso posterior o se puede someter a etapas adicionales de tratamiento o se puede alimentar inmediatamente a un reactor de polimerización.

El sistema de catalizador que se utiliza según la presente invención también comprende un compuesto de alquilo de aluminio, preferiblemente de la fórmula general $AlR_{3-n}X_n$ en la que R significa de cadena lineal o un grupo alquilo ramificado que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, X representa halógeno y n representa 0, 1, 2 ó 3, que se añade compuesto de alquilo de aluminio y se pone en contacto con las gotitas de la fase dispersada de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas del catalizador.

Se prefiere además que al menos una parte del compuesto de aluminio se añada, en forma pura o en forma de una solución, desde poco antes del inicio de la formación de la emulsión hasta añadirlo al líquido de lavado, por ejemplo, tolueno, en una cantidad tal que el contenido final de Al de las partículas es de 0,05 a 1% en peso, preferiblemente

de 0,1 a 0,8% en peso y más preferiblemente 0,2 a 0,7% en peso en peso de las partículas de catalizador final. El contenido de Al más preferido puede variar dependiendo del tipo del compuesto de Al y en la etapa de adición. Por ejemplo, en algunos casos, la cantidad más preferida puede ser de 0,1 a 0,4% en peso.

Aún más, preferiblemente se utilizan compuestos de aluminio alquilo tri-(C_1-C_6), siendo los más preferidos tietilaluminio.

En catalizadores Ziegler-Natta, compuestos de alquil aluminio se utilizan como co-catalizadores, es decir, para activar el catalizador. Durante la activación de catalizadores de polipropileno, el alquil aluminio no sólo reduce y alquila el metal actice, sino que también influye en la composición de los donantes. Es bien sabido que los compuestos de aluminio alquilo pueden eliminar ésteres de ácidos carboxílicos, que se utilizan como donantes internos. Al mismo tiempo, los donantes externos pueden ser fijados sobre el catalizador. Típicamente, aluminio tri-etil (TEAl) se utiliza como cocatalizador y silanos como donantes externos, como se describe por ejemplo, en los artículos Sacci, M.C.; Forlini, F.; Tritto, I. y Locatelli, P., “Macromolecules”, 1996, 29, 3341-3345 y Sacci, M.C.; Tritto, I.; Shan, C. y Mendichi, R., “Macromolecules” 1991, 24, 6823-6826.

En los catalizadores utilizados en la presente invención, el donante interno, preferiblemente bis-(2-etilhexil) ftalato (DOP), puede ser extraído de manera significativa a partir del catalizador con el uso del compuesto de alquil aluminio. El nivel de extracción depende de la concentración del alquilo de aluminio. Cuanto mayor sea la concentración, más se puede extraer del donador interno. Además, la adición del donador externo junto con alquilo de aluminio mejora el intercambio de donantes. Cuanto más largo es el tiempo de reacción, el donante más externo se une sobre el catalizador.

Particularmente donantes externos preferidos son cualquiera de los siguientes: dimetiloxisilano metil ciclohexilo, dimetoxisilano diciclopentil, dimetoxisilano diisopropil, dimetoxisilano di-isobutilo y dimetoxisilano di-terc-butilo. Los más preferidos son dimetoxisilano metil ciclohexilo y dimetoxisilano diciclopentil, siendo particularmente preferido el dimetoxisilano metil ciclohexilo. Especialmente preferidos son dimetoxi silano diciclopentil [Si $(OCH_3)_2$(ciclo-pentilo)$_2$] dimetoxisilano metil ciclohexil [Si $(OCH_3)_2(CH_3)$ (ciclo-hexilo)$_2$] y diisopropil dimetoxi silano [Si $(OCH_3)_2(CH\ (CH_3)_2)_2$].

Se prefiere que una solución que contiene aluminio alquilo y un donador externo en un disolvente orgánico, por ejemplo, pentano, se añadan al catalizador después de la solidificación de las partículas de catalizador.

El catalizador que se obtiene mediante el proceso descrito anteriormente es un catalizador Ziegler-Natta no compatible. Los catalizadores no compatibles no utilizan cualquier compañía externa, en contra de los catalizadores convencionales, por ejemplo, catalizadores convencionales de Ziegler-Natta, que son por ejemplo, soportados sobre sílice o $MgCl_2$.

Otras realizaciones preferidas de la producción del sistema catalizador incluyen todas las formas de realización preferidas como se describe en el documento WO 03/000754.

Otro componente esencial de la presente invención es el polietileno (PE). Preferiblemente, el polietileno (PE) es un polietileno de baja densidad (LDPE) y/o un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Preferiblemente, el polietileno (PE) tiene una densidad medida de acuerdo con ISO 1183 a 187 en el rango de 905 a 925 kg/m3, más preferiblemente en el intervalo de 910 a 920 kg/m3. Por lo tanto se aprecia que el polietileno (PE) es polietileno de baja densidad (LDPE).

En una realización preferida el polietileno (PE), es decir, el polietileno de baja densidad (LDPE), es un copolímero de etileno o un homopolímero de etileno, siendo preferido este último. En consecuencia, el contenido de etileno en el polietileno (PE) es al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, como 90 a 100% en peso. Se aprecia que el polietileno (PE) es un homopolímero de polietileno de baja densidad (LDPE).

En una realización, el polietileno (PE) es polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad preferiblemente de alta presión (LDPE). Se aprecia que el polietileno (PE) es polietileno de baja densidad (LDPE) es un homopolímero, en particular un homopolímero de polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE).

Un rasgo característico adicional del polietileno (PE) es su índice de fluidez. Por consiguiente, se apreciará que el polietileno (PE) tiene un índice de fluidez MFR_2 (190ºC) por debajo de 30 g/10 min, más preferiblemente inferior a 20 g/10 min. Además, se apreciará que el polietileno (PE) tiene un índice de fluidez MFR_2 (190ºC) de al menos 10 g/10 min, más preferiblemente al menos 12 g/10 min, más preferiblemente al menos 15 g/10 min.

En una realización preferida el polietileno (PE) tiene un índice de fluidez MFR_2 (190ºC) en el intervalo de 8 a 30 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 g/10 min.

El polietileno (PE) preferiblemente se caracteriza por una distribución bastante amplia del peso molecular. Así, se prefiere que la distribución del peso molecular (MWD) del polietileno (PE) determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) es de al menos 10, más preferiblemente de al menos 20, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 45, aún todavía más preferiblemente en el intervalo del 20 al 40.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polietileno (PE) es preferiblemente igual o superior a 100 kg/mol, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 1000 kg/mol, aún más preferiblemente en el intervalo de 300 a 800 kg/mol.

Además se aprecia que el polietileno (PE) tiene una temperatura de fusión de igual o inferior a 120, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 115ºC.

La expresión homopolímero de etileno utilizada en la presente invención se refiere a un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, de más de 99,7% en peso, aún más preferiblemente de al menos 99,8% en peso, de unidades de etileno. En una realización preferida sólo unidades de etileno en el homopolímero de etileno son detectables. El contenido de comonómero se puede determinar con Espectroscopia ^{13}C de NMR, como se describe a continuación en los ejemplos.

En caso de que el polietileno (PE), es decir, el polietileno de baja densidad (LDPE), es un copolímero de etileno, se prefiere que contenga como parte principal unidades parciales derivables a partir de etileno. Por consiguiente, se apreciará que el polietileno (PE) es un copolímero de etileno que comprende al menos 80% en peso de unidades derivable a partir de etileno, más preferiblemente al menos 90% en peso de unidades derivadas de etileno. Por lo tanto se aprecia que el polietileno (PE) es un copolímero de etileno total de 80 a 99,5% en peso, más preferiblemente 90 al 99% en peso, unidades derivables a partir de etileno. Los comonómeros presentes de un polietileno (PE), tales son C_4 a C_{20} α-olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, estos últimos especialmente preferidos, o dienos, preferiblemente α, ω alcadienos no conjugado, es decir,C_5 a C_{20} α, ω alcadienos, como 1,7-octadieno. Por consiguiente, en una realización específica el polietileno (PE) es un copolímero de etileno es un polímero de etileno-1,7-octadieno con las cantidades que figuran en este párrafo.

Por último la composición instantánea de polipropileno comprende preferiblemente un agente de α-nucleación (NA) para iniciar una fase α dentro de la composición de polipropileno.

En principio, cualquier agente de α-nucleación (NA) se puede utilizar. Ejemplos de agentes de α-nucleación adecuados (NA) se seleccionan del grupo que consiste en:

i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, y
ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y C_1-C_8 derivados dibencilidensorbitol alkilsustituidos, tales como metildibenzilidenesorbitol, etildibenzilidenesorbitol o dimetildibenzilidenesorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o derivados nonitol sustituidos, tales como 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5 , 7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen] -nonitol, y
iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, de sodio 2,2'-metilen bis (4, 6, -di-terc-butilfenil) fosfato de aluminio o-hidroxi-bis [2,2'-metilen-bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato], y
iv) polímero vinilcicloalcano y el polímero vinilalcano, y
v) mezclas de los mismos.

Sin embargo, se prefiere que el agente de α-nucleación (NA) es en particular seleccionado del grupo que consiste en:

i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio,
ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados C_1-C_8 alquil sustituidos, tales como dibencilidensorbitol metildibenzilidenesorbitol, etildibenzilidenesorbitol o dimethyldibenzilidenesorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 bis (dimetilbenciliden) sorbitol),
iii) derivados nonitol sustituidos, tales como 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5,7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen] -nonitol,
iv) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, de sodio 2,2'-metilenbis (4, 6, -di-terc-butilfenil) fosfato de aluminio o-hidroxi-bis [2,2'-metilen-bis (4,6-di-t-butilfenil) fosfato], como aluminio-hidroxi-bis [2,2'-metilen-bis (4,6-di-terc-butilfenil) fosfato] y Li-miristato (NA21),
v) derivados trisamida-benze, es decir,N- [3,5-bis- (2,2-dimetil-propionilamino) -fenil] -2,2-dimetil-propionamida,
vi) polímero vinilcicloalcano y el polímero vinilalcano, y
vii) mezclas de los mismos.

En una realización específica agentes de α-nucleación (NA) que figuran bajo (ii) o (iii) del párrafo anterior se utilizan, especialmente derivados nonitol sustituidos, tales como 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5 , 7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen] -nonitol.

Tales aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", quinta edición, 2001 de Hans Zweifel.

El contenido de agente de α-nucleación (N) de la composición de polipropileno es preferiblemente de hasta 5,0% en peso. En una realización preferida, la composición de polipropileno de la presente invención contiene de igual o por debajo de 0,0001 a igual o por debajo de 1,0% en peso, más preferiblemente de 0,0005 a 1,0 % en peso, aún más preferiblemente de 0,01 a 1,0% en peso, de un agente de α-nucleación (NA), en particular seleccionado del grupo que consiste de dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibenciliden sorbitol), dibencilidensorbitol derivado, dimetidibenzilidenesorbitol preferiblemente (por ejemplo, 1,3: 2,4 di (metilbenciliden) sorbitol), o derivados nonitol sustituidos, tales como 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5,7-bis-O - [(4-propilfenil) metilen]-nonitol, polímero vinilcicloalcano, polímero vinilalcano, y sus mezclas. Se prefiere especialmente que la composición de polipropileno contenga un vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), polímero y/o polímero vinilalcano. En una realización preferida dicho polímero vinilcicloalcano, como vinilciclohexano (VCH), y/o polímero vinilalcano se proporciona en forma de una mezcla de un homopolímero de propileno y de dicho polímero vinilcicloalcano y/o dicho polímero vinilalcano. Se hace referencia en este contexto al documento WO 99/24479. En otra realización preferida se utiliza 1,2,3, -trideoxi-4,6: 5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen] -nonitol.

La composición de polipropileno puede contener aditivos conocidos en la técnica, tales como antioxidantes, agentes de deslizamiento y eliminadores de ácidos. Típicamente, la composición puede contener no más de 7% en peso, aún más preferiblemente no más de 5% en peso, como no más de 2,5% en peso de aditivos mencionados en este documento.

La presente invención también está dirigida a la utilización de la composición de polipropileno se ha definido anteriormente. Por consiguiente, la composición de polipropileno como se define en la presente invención se utiliza para la preparación de productos moldeados, como productos moldeados por soplado por extrusión. Más particularmente, la presente invención está dirigida al uso de la composición de polipropileno de la presente invención para mejorar la rigidez manteniendo las propiedades ópticas en un alto nivel de artículos moldeados por soplado por extrusión, como botellas moldeadas por soplado por extrusión, hechas de dicha composición de polipropileno en comparación con las botellas moldeadas por soplado por extrusión convencionales, en particular, en comparación con las botellas moldeadas por soplado por extrusión hechas de los ejemplos comparativos CE1.

Además, la presente invención se refiere a artículos moldeados, como artículos moldeados por soplado por extrusión, que comprenden, preferiblemente que comprenden al menos 90% en peso, más preferiblemente consisten en, una composición de polipropileno según la presente invención. Más particularmente, la presente invención está dirigida a botellas producidas por un proceso de soplado por extrusión que comprende, preferiblemente que comprende al menos 90% en peso, como 90 a 100% en peso, más preferiblemente consistente en, una composición de polipropileno según la presente invención.

Además, la invención define un procedimiento para la preparación de la composición de polipropileno de acuerdo con esta invención. El procedimiento comprende las etapas de mezclar una composición que comprende el homopolímero de propileno (H-PP), el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) (es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)), el polietileno (PE), y el agente de α-nucleación (N) en una extrusora.

Más precisamente, la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando los componentes dentro de dispositivos adecuados de mezcla de fusión para preparar compuestos poliméricos, incluyendo en particular extrusoras, extrusores de tornillo individuales, así como extrusoras de doble tornillo. Otros dispositivos de mezcla de fusión adecuados incluyen extrusoras planetarias y co-amasadoras de un solo tornillo. Especialmente preferidas son extrusoras de doble tornillo, incluyendo secciones de mezcla y amasando de alta intensidad. Las temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones están en el intervalo de 170 a 300ºC, preferiblemente en el intervalo de 200 a 260ºC.

Para la preparación de artículos moldeados por extrusión se aplica un proceso de soplado por extrusión como se conoce en la técnica.

A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general de la invención anterior, así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario. El cálculo del contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2):

$$\frac{C(RPP) - w(RPP1)x\,C(RPP1)}{w(RPP2)} = C(RPP2)$$

donde

w (RPP1)	es la fracción en peso de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir, el producto del primer reactor (R1),
w (RPP2)	es la fracción en peso de la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2), es decir, del polímero producido en el segundo reactor (R2),
C (RPP1)	es el contenido de comonómero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1), es decir, del producto del primer reactor (R1),
C (RPP)	es el contenido de comonómero [% en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) ,
C (RPP2)	es el contenido de comonómero calculado [% en peso] del segundo copolímero de propileno aleatorio (R-PP2).

Cálculo de contenido de comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E):

$$\frac{C(RAHECO) - w(RPP)x\,C(\mathrm{RPP})}{w(E)} = C(E)$$

donde

w (RPP)	es la fracción en peso del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2),
w(E)	es la fracción en peso del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3),
C (RPP)	es el contenido de comonómero [% en peso] del producto obtenido en el segundo reactor (R2), es decir, la mezcla de la primera fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno aleatorio (R-PP2) ,
C (RAHECO)	es el contenido de comonómero [% en peso] del producto obtenido en el tercer reactor (R3), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),
C (E)	es el contenido de comonómero calculado [% en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, del polímero producido en el tercer reactor (R3).

El contenido de comonómeros, especialmente el contenido de etileno, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C-NMR. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno o copolímero de polietileno, una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 micras) se preparó mediante prensado en caliente. Se midió el área de los picos de absorción 720 y 733 cm^{-1} para propileno-etileno-copolímeros con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Los copolímeros propileno-1-buteno se evaluaron a 767 cm^{-1}. El método se calibró por los datos del contenido de etileno medidos por ^{13}C-NMR. Ver también "IR-Spektroskopie für Anwender"; Wiley-VCH, 1997y "Validierung in der Analytik", Wiley-VCH, 1997.

El peso molecular medio (M_n), peso molecular medio ponderado (M_w) y distribución del peso molecular (MWD) se determinan por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

El peso molecular medio del peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn en donde Mn es el peso molecular medio numérico y Mw es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un método basado en la ISO 16014-1: 2003 y la ISO 16014 -4: 2003. Un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea se utilizó con 3 x columnas TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L 2, 6-Di tert butil-4-metilfenol) como disolvente a 145ºC y con un caudal constante de 1 mL/min. Se inyectaron 216,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración relativa con 19 MWD de poliestireno (PS) estándares estrechos en el rango de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un conjunto de estándares de polipropileno amplios bien caracterizados. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5 - 10 mg de polímero en 10 mL (a 160ºC) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes de muestreo en el instrumento GPC.

La densidad se mide de acuerdo con ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872 a 2: 2007.

MFR_2 (230ºC) se mide según la norma ISO 1133 (230ºC, 2,16 kg de carga).
MFR_2 (190ºC) se mide según la norma ISO 1133 (190ºC, 2,16 kg de carga).

Los solubles en xileno (XCS, % en peso): Contenido solubles en frío de xileno (XCS) se determina a 25ºC según la norma ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

La viscosidad intrínseca se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135ºC).

La temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_F), temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c): medido con Mettler TA820 calorimetría de barrido diferencial (DSC) en muestras de 5 a 10 mg. DSC se ejecuta según la norma ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10ºC/min en el rango de temperatura de 23 a + 210ºC. La temperatura de cristalización y el **calor de cristalización** (H_c) se determina a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el **calor de fusión** (H_F) se determina a partir de la segunda etapa de calentamiento.

El módulo de tracción se mide a 23ºC según la norma ISO 527-1 (velocidad de la cruceta de 1 mm/min) utilizando muestras moldeadas por inyección de acuerdo con la norma ISO 527-2 (1B), producido de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2 (10 forma de hueso de perro, 4 mm de espesor).

La resistencia al impacto Charpy con entalladura se determina según la norma ISO 179/1eA a 23ºC y a 0ºC mediante el uso de inyección de especímenes moulst como se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm). **La turbidez (1 mm)** se determinó de acuerdo con ASTM D 1003-07 en placas de 60x60x1 mm^3 moldeadas por inyección de acuerdo con EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 230ºC.

Descripción/Dimensión de las botellas

11 botellas, que tienen un diámetro exterior de 90 mm, espesor de pared: 0,6 mm; altura general 204 mm, altura del manto cilíndrico de 185 mm

Prueba de caída en las botellas (progresivo)

Durante el ensayo de caída progresiva cada contenedor se ha caído varias veces en una fila desde alturas cada vez mayores. La prueba se detuvo para cada contenedor cuando se produjo la fractura.

La prueba de caída se realiza en 11 botellas moldeadas por soplado por extrusión, que tiene un diámetro exterior de 90 mm, un espesor de pared de 0,6 mm, una altura total de 204 mm y una altura del manto cilíndrico de 185 mm. Las botellas se llenan hasta su hombro con agua. Para cada serie de ensayos se requieren al menos 12 contenedores. 4 contenedores se dejan caer de forma simultánea desde una altura inicial que se elige de acuerdo con la siguiente tabla, donde la altura de caída esperada de fractura ha sido determinada en las pruebas preliminares o ha sido elegida a partir de la experiencia:

Altura de caída de la fractura esperada [m]	0,3 - 1,0	1,0 - 2,5	2,5 - 5,0
Altura de caída de partida [m]	0,2	0,5	2,0

Esas botellas que muestran la fractura se descartan y la prueba se continúa con las botellas restantes a alturas cada vez mayores. El tamaño de los pasos por los que se incrementa la altura depende de la altura de partida. Por debajo de una altura inicial de 0,5 m el tamaño de paso es 0,1 m, mientras que si es igual o superior a 0,5 m el tamaño de paso es de 0,25 m. La altura de caída de la fractura se observa para cada botella y a partir de los valores individuales la altura de caída media de fractura se calcula según la siguiente fórmula:

$$h_p = \sum (h_i) / n_g$$

donde

h_p = altura de caída de fractura promedio
h_i = altura de caída de fractura individual
ng = número total de contenedores caídos

Medición de transparencia, claridad y de Haze en botellas

Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

Pruebas: según la norma ASTM D1003 (como para las placas moldeadas por inyección)

Método: La medición se realiza en la pared externa de las botellas. La parte superior e inferior de las botellas se cortan. La pared redonda resultante se divide luego en dos, en sentido horizontal. Luego a partir de esta pared se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm de cerca de la mitad. Las muestras se colocaron en el instrumento con su lado convexo hacia el puerto de turbidez. A continuación, la transparencia, la turbidez y la claridad se miden para cada una de las seis muestras y el valor de turbidez se reporta como la media de estos seis paralelos.

Ensayo de tracción en las botellas

La parte superior e inferior de las botellas se corta. Se perforan 12 muestras de acuerdo con ISO527/1B a lo largo del cilindro restante. El módulo de tracción y tensión de tracción se determinan entonces de acuerdo con la norma ISO 527-2, aplicando una velocidad de tracción de 1 mm/min para el módulo y 100 mm/min para la resistencia a la fluencia.

Medición del brillo en las botellas

Instrumento: Sceen TRI-Microgloss 20-60-80 de BYK-Gardner
Pruebas: ISO 2813 (como para las placas moldeadas por inyección)

Método: La parte superior e inferior de las botellas se cortan. La pared redonda resultante se divide luego en dos, en sentido horizontal. Luego a partir de esta pared se cortan seis muestras iguales de aproximadamente 60x60 mm de cerca de la mitad. El brillo en un ángulo de 20° se mide en dirección de la máquina en estas seis muestras, y el valor medio se notifica como brillo a 20°.

Índice de ramificación g'

La cantidad relativa de ramificación se determina usando el índice g' de la muestra de polímero ramificado. El índice de ramificación de cadena larga (LCB) se define como $g' = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$. Es bien sabido si el valor de g' aumenta, el contenido de ramificación disminuye. [η] es la viscosidad intrínseca en 160ºC en triclorobenzeno de la muestra de polímero en un cierto peso molecular y se mide por una viscosidad en línea y un detector de la concentración. Se midieron las viscosidades intrínsecas como se describe en el manual del Software Cirrus Multi-Offline SEC versión 3.2 con el uso de la ecuación de Salomón-Gatesman.

La concentración necesaria de cada rebanada de elución se determina mediante un detector RI.

$[\eta]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca de una muestra lineal y $[\eta]_{br}$ la viscosidad de una muestra ramificada de la misma composición química y peso molecular. El promedio de número de g'_n y el promedio de peso g'_w se definen como:

$$g'_n = \frac{\sum_0^i a_i * \frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}}{\sum a_i}$$

$$g'_w = \frac{\sum_0^i A_i * \frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}}{\sum_0^i A_i * \left(\frac{[\eta]_{br,i}}{[\eta]_{lin,i}}\right)^2}$$

donde a_i es dW/dlogM de la fracción i y A_i es el acumulado dW/dlogM del polímero hasta fracción i. El $[\eta]_{lin}$ de la referencia lineal (PP isotáctico lineal) sobre el peso molecular se midió con un detector de viscosidad en línea. A continuación se obtuvieron valores K y α (K = 30,68 * 10^{-3} y α = 0,681) de la referencia lineal en el rango de pesomolecular de logM = 4,5 hasta 6,1. El $[\eta]_{lin}$ por rebanada de peso molecular para los cálculos de g' se calculó siguiendo la relación $[\eta]_{lin,i} = K * M_i^{\alpha}$. $[\eta]_{br,i}$ se midió para cada muestra particular por la viscosidad en línea y el detector de concentración.

2. Preparación de los ejemplos

H-PP

El homopolímero de propileno H-PP fue producido sobre la base del catalizador comercial Avant ZN M1 suministrado por LyondellBasell, EE.UU. en combinación con trietilaluminio como cocatalizador y silano trimetoxi ciclohexilo como donante externo con una relación de aluminio a donante de 15 mol/mol. La polimerización se llevó a cabo en una planta de Borstar PP usando un reactor de bucle en fase líquida y dos reactores de fase gas. El homopolímero resultante tenía un MFR_2 (230ºC/2,16 kg) de 0,6 g/10 min, una temperatura de fusión de 162ºC, un

índice de ramificación g' de 1,00 y un contenido de xileno soluble en frío (XCS) del 2,5% en peso y se añadió a las composiciones de la invención de la tabla 2 sin aditivación.

RAHECO

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para el copolímero heterofásico de propileno (RAHECO) se preparó de acuerdo con el Ejemplo 8 del documento WO 2004/029112, excepto que el cloruro de dietilaluminio fue utilizado como un compuesto de aluminio (co-catalizador) en lugar de silano dimetoxi pentilo diciclo trietilaluminio que se utilizó como donante externo. La relación de aluminio a donante se indica en la Tabla 1, y la polimerización se llevó a cabo en una planta de Borstar PP usando un reactor de bucle en fase líquida y dos reactores de fase gas. El copolímero de propileno heterofásico resultante (RAHECO) se mezcló con un 0,15% en peso de Irganox B215 (1: 2-mezcla de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetraquis (3- (3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxiytoluil) propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y un 0,04% en peso de hidrotalcita sintética (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) en un extrusor de doble tornillo co-rotativo (tipo: Coperion ZSK 57).

Tabla 1: Preparación y caracterización del copolímero heterofásico de propileno (RAHECO)

		RAHECO
Relación Al/donante	[mol/mol]	8
Bucle		
MFR_2	[g/10 min]	3,9
Contenido de C2	[% en peso]	2.5
GPR1		
MFR_2	[g/10 min]	3,9
Contenido de C2 producido en GPR1	[% en peso]	5,0
Contenido de C2 en GPR1	[% en peso]	4,0
GPR2		
XCS	[% en peso]	23
Contenido de C2 producido en GPR2	[% en peso]	30,7
Contenido de C2 en GPR2	[% en peso]	8,0
Final		
Bucle de separación/GPR1/GPR2	[% en peso]	34/51/15
C2 de Matriz	[% en peso]	4,0
MFR_2 de Matriz	[g/10 min]	3,9
MFR_2 de RAHECO	[g/10 min]	7,0
Contenido C2 de RAHECO	[% en peso]	8,0
XCS	[% en peso]	23
C2 de XCS	[% en peso]	25
IV de XCS		15
Tm total		141

LDPE: es el polietileno de baja densidad comercial CA9150 de Borealis AG con una densidad de 915 kg/m^3, un MFR_2 (190ºC) de 15 g/10 min y una temperatura de fusión de 104ºC

R-PP: es el copolímero de propileno aleatorio RB307MO comercial de Borealis AG con una densidad de 902 kg/m^3 y un MFR_2 (230ºC) de 1,5 g/10 min

NA: es el agente de α-nucleación Millad NX8000 comercial (Nonitol, 1,2,3,-trideoxo-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]-nonitol)

Tabla 2: Propiedades de las composiciones de la invención y comparativos

		CE1	IE 1*	IE 2 *
H-PP	[% en peso]	-	65,95	62,45
RAHECO	[% en peso]	-	28,5	27,0
LDPE	[% en peso]	-	5,0	10,0
R-PP	[% en peso]	100	-	-
NA	[% en peso]	-	0,4	0,4
Tm		144	160	160
XCS	[% en peso]	8,0	8,6	8,4
MFR_2	[g/10 min]	15	3,5	3,6
Módulo de tracción		851	1459	1216
Turbidez (1 mm)		14	40	15
Impacto con muescas (+ 23ºC)	[kJ/m^2]	21,9	7,4	15,7
Impacto con muescas (0ºC)	[kJ/m^2]	2,3	1,9	2,0
Prueba de Botella 190ºC				
Altura de caída promedio (+ 23ºC)		2,9	2,2	1,8
Altura de caída promedio(0ºC)	[m]	0,8	0,5	0,4
Carga superior Fmax		389	579	446
Módulo de tracción (botella)		897	1367	1157
Esfuerzo de tracción	[MPa]	27	32	28
Brillo 20º		20	11	25
Transparencia (botella)	[%]	91	89	90
Turbidez (botella)	[%]	23	37	18
Claridad (botella)	[%]	77	58	78
* la parte restante hasta el 100% en peso son aditivos típicos, como antioxidantes y eliminadores de ácidos; las composiciones de la invención se han mezclado en una extrusora de doble tornillo co-giratorio (tipo: Coperion ZSK 57)				

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 6,0 g/10 min, dicha composición comprende

(a) un homopolímero de propileno (H-PP),
(b) copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende

(b1) una matriz que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(b2) un copolímero de propileno elastomérico (E) que se dispersa en dicha matriz,

(c) un polietileno (PE), y
(d) un agente de α-nucleación (NA),

en la que la composición de polipropileno no comprende ninguna carga mineral y
en la que el homopolímero de propileno (H-PP) tiene un índice de ramificación de al menos 0,95.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, en la que la composición de polipropileno es un sistema heterofásico, en la que además el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) forman una matriz en la que se dispersan el copolímero de propileno elastomérico (E) y la polietileno (PE).

3. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una fracción soluble en xileno en frío (XCS) determinada a 25ºC según la norma ISO 16152 de 15 al 35% en peso.

4. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de xileno soluble en frío (XCS) determinada a 25ºC según ISO 16152 del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a) una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con ISO 1628-1 (a 135ºC en decalina) en el intervalo de más de 0,7 a menos o igual a 2,2 dl/g,
y/o
(b) un contenido de propileno igual o mayor de 65,0 a igual o inferior al 85,0% en peso.

5. Composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez medida de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 6,0 g/10 min, dicha composición comprende

(a) un homopolímero de propileno (H-PP),
(b) un copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(c) un copolímero de propileno elastomérico (E),
(d) un polietileno (PE), y
(e) un agente de α-nucleación (NA),

en la que la composición de polipropileno es un sistema heterofásico en el que el homopolímero de propileno (H-PP) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) forman la matriz de dicho sistema y el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) se dispersan en dicha matriz, y

en la que la composición de polipropileno no comprende ninguna carga mineral y

en la que el homopolímero de propileno (H-PP) tiene un índice de ramificación de al menos 0,95.

6. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

(a) la relación en peso entre el copolímero de propileno elastomérico (E) y el polietileno (PE) está en el intervalo de 1,5 a 4,1,
y/o
(b) la composición de polipropileno tiene una fracción de xileno soluble en frío (XCS) determinada a 25ºC según la norma ISO 16152 del 4,0 al 30,0% en peso.

7. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno tiene una temperatura de fusión (T_m) medida de acuerdo con ISO 3146 de al menos 135ºC.

8. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la

fracción de xileno soluble en frío (XCS) determinada a 25ºC según la norma ISO 16152 de la composición de polipropileno tiene

(a) una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con ISO 1628-1 (a 135ºC en decalina) en el intervalo de más de 0,7 a menos o igual a 2,2 dl/g,
y/o
(b) un contenido de propileno de igual o más de 65,0 a igual o inferior al 85,0% en peso.

9. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el homopolímero de propileno (H-PP) tiene

(a) una fracción de xileno soluble en frío (XCS) determinada a 25ºC según la norma ISO 16152 de menos del 3,0% en peso,
y/o
(b) un índice de fluidez MFR_2(230ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,3 a igual o inferior a 3,5 g/10 min.

10. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene

(a) un contenido de comonómero de igual o más de 0,5 a igual o inferior al 7,0% en peso, los comonómeros son etileno y/o al menos un C_4 a C_{12} α-olefina,
y/o
(b) un índice de fluidez MFR_2 (230ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de igual o más de 0,5 a igual o inferior a 8,0 g/10 min.

11. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno (PE) tiene

(a) un contenido de etileno de al menos un 80% en peso,
y/o
(b) una distribución de peso molecular determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 10,
y/o
(c) un índice de fluidez MFR_2 (190ºC) medido de acuerdo con ISO 1133 en el intervalo de 8 a 30 g/10 min,
y/o
(d) una densidad medida de acuerdo con ISO 1183-187 en el intervalo de 905 a 925 kg/m^3.

12. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de α-nucleación (NA) se selecciona entre el grupo que consiste en

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos,
(ii) dibencilidensorbitol y derivados de C_1-C_8-alquil-dibencilidensorbitol sustituidos,
(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico,
(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilacano, y
(v) mezclas de los mismos.

13. Composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno comprende

(a) 50,0 a 70,0% en peso del homopolímero de propileno (H-PP),
(b) 15,0 a 30,0% en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
(c) 2,0 a 15,0% en peso del copolímero de propileno elastomérico (E),
(d) 3,0 a 15,0% en peso de polietileno (PE), y
(e) 0,0001 a 1,0% en peso del agente de α-nucleación (NA),

basado en la composición total de polipropileno.

14. Uso de una composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de un artículo moldeado, preferiblemente un artículo moldeado por extrusión y soplado.

15. Artículo moldeado, preferiblemente artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende una composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13.

16. Artículo según la reivindicación 15, en el que el artículo es una botella.