(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 558 869**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2006** **E 06013650 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015** **EP 1873203**

(54) Título: **Composición de poliolefinas adecuada para botellas con alta resistencia al impacto y transparencia**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MYHRE, ELINE;
WACHHOLDER, MAX;
GREIN, CHRISTELLE;
BERNREITNER, KLAUS y
JÄÄSKELÄINEN, PIRJO

(74) Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 558 869 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefinas adecuada para botellas con alta resistencia al impacto y transparencia

La presente invención se refiere a una composición de polímero que comprende poliolefinas que permite la preparación de artículos moldeados que tienen un equilibrio de propiedades mejorado, en particular propiedades mecánicas y transparencia. Ejemplos preferidos de artículos moldeados son botellas. La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar una composición de polímero de este tipo y al uso de una composición de polímero de este tipo para preparar artículos moldeados.

Técnica anterior

Se usan composiciones de polímero, en particular composiciones de poliolefinas que comprenden polímeros de propileno, a lo largo de una amplia variedad de campos de aplicación debido a sus propiedades. Tales composiciones de polímero pueden usarse para preparar artículos moldeados con propiedades mecánicas satisfactorias. Ejemplos de los mismos son artículos de consumo, tales como recipientes de plástico, artículos domésticos o para oficina, etc. Sin embargo, estas composiciones de polímero presentan con frecuencia inconvenientes con respecto a un equilibrio de propiedades, en particular un equilibrio de propiedades ópticas y mecánicas, tales como alta transparencia y baja turbidez, tenacidad a baja temperatura, rigidez, etc. Las composiciones de polímero convencionales tal como se conocen no permiten proporcionar un equilibrio completamente satisfactorio de estas propiedades, que con frecuencia son propiedades en conflicto, ya que por ejemplo una mejora con respecto a las propiedades de impacto conduce en la mayoría de los casos a una disminución en las propiedades ópticas.

El documento WO 03/106553 A1 da a conocer composiciones de copolímero de propileno que comprenden dos componentes de propileno. El documento EP 0373660 A2 da a conocer composiciones de polímero de propileno que comprenden una mezcla de polímero de propileno cristalino con un componente de caucho de etileno-propileno. El documento EP 06037238 A2 da a conocer composiciones de polipropileno que comprenden un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con otras olefinas en combinación con un copolímero elastomérico que es un polímero de etileno con un comonómero que tiene cuatro o más átomos de carbono. El documento US 3517086 da a conocer una combinación de polipropileno, polietileno y un caucho de etileno-propileno. Las composiciones tal como se dan a conocer son combinaciones mecánicas de los componentes individuales y ejemplos del componente de polipropileno empleado en este documento son homopolímeros de propileno cristalinos. El documento US 3998911 da a conocer una composición de polipropileno que comprende un polipropileno, un polietileno y un caucho de etileno-propileno. El componente de polipropileno dado a conocer es un homopolímero.

El documento GB 1156813 describe combinaciones de polímero de propileno, que comprenden un polímero de propileno, un copolímero de etileno-propileno y un polímero de etileno adicional. Las combinaciones tal como se dan a conocer en este documento son combinaciones mecánicas de los componentes poliméricos individuales. El documento WO 02/44272 A1 describe una composición de poliolefinas que comprende un polímero de propileno, un copolímero de caucho de propileno-α-olefina y un polímero de etileno. El documento EP 0557953 A1 da a conocer una composición de poliolefinas que comprende un copolímero de propileno y etileno, un polietileno y un copolímero de etileno y propileno adicional.

Sin embargo, las composiciones de polímero tal como se dan a conocer en estos documentos de la técnica anterior todavía no proporcionan una composición completamente suficiente y satisfactoria para preparar artículos moldeados que tengan un equilibrio deseado de propiedades, tal como se expuso anteriormente.

Objeto de la presente invención

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímero que permita la preparación de artículos moldeados que tengan un buen equilibrio de propiedades, en particular una equilibrio altamente satisfactorio de propiedades mecánicas y ópticas, en particular propiedades de impacto y transparencia, y en realizaciones, la presente invención tiene como objetivo aumentar las propiedades de impacto sin sacrificar las propiedades ópticas, tales como la transparencia. En realizaciones adicionales, la presente invención tiene como objetivo, en particular, mejorar la resistencia al impacto a bajas temperaturas al tiempo que se mantenga un grado altamente suficiente de propiedades ópticas.

Breve descripción de la presente invención

El objeto anterior se ha resuelto con la composición de polímero tal como se identifica en la reivindicación 1. En las reivindicaciones 2 a 12, así como en la siguiente memoria descriptiva, se dan a conocer realizaciones preferidas de la misma. La presente invención proporciona además un artículo moldeado tal como se define en las reivindicaciones 13 a 15 y 18. De nuevo, en las reivindicaciones dependientes respectivas se definen realizaciones preferidas. Finalmente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de polímero según la presente invención tal como se define en la reivindicación 16 y el uso de la composición de polímero según la presente invención tal como se define en la reivindicación 17. En la siguiente memoria descriptiva se dan a conocer realizaciones preferidas del procedimiento. En la memoria descriptiva se dan a conocer

realizaciones preferidas del aspecto de uso de la presente invención.

Descripción detallada de la presente invención

Tal como se identifica en la reivindicación 1, la presente invención proporciona una composición de polímero, que comprende los tres componentes A) a C) tal como se definen en la reivindicación 1. Los componentes A) y B), según la definición de la presente invención, están presentes en forma de una composición heterofásica que comprende componente A) como componente de matriz y componente B) como fase dispersada. Esta composición heterofásica también se denominará copolímero de propileno heterofásico en la siguiente descripción.

Componente A)

El componente A) es un copolímero de propileno, que comprende, además del monómero principal propileno, un comonómero seleccionado de etileno y α-olefinas. Las α-olefinas tal como se consideran por la presente invención son, en particular, α-olefinas que tienen desde 4 hasta 20 átomos de carbono, más preferiblemente desde 4 hasta 12 átomos de carbono, y en particular desde 4 hasta 10 átomos de carbono. El copolímero de propileno A) puede comprender un comonómero o dos o más comonómeros, aunque se prefiere la presencia de tan sólo un comonómero. Los comonómeros preferidos son etileno y α-olefinas que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente etileno.

El copolímero de propileno A) comprende desde más del 0 hasta el 1% en peso de comonómero, preferiblemente desde el 0,25 hasta el 0,95% en peso. En comparación con la técnica anterior, este contenido de comonómero es un contenido de comonómero muy bajo que, sorprendentemente, se ha encontrado que es altamente ventajoso con respecto a las propiedades globales de la composición de polímero según la presente invención. El copolímero de propileno A) presenta preferiblemente un valor de MFR_2 (determinado tal como se identifica a continuación) de desde 0,1 hasta 5 g/10 min, más preferiblemente de 0,5 a 4 g/10 min.

Componente de caucho B)

La composición de polímero según la presente invención comprende además un componente de caucho. En el sentido más amplio de la presente invención, puede emplearse cualquier componente de caucho, incluyendo en particular componentes de caucho basados en copolímeros de olefina, tales como copolímeros de etileno-propileno así como copolímeros de etileno-propileno-dieno. De manera preferida según la presente invención, el componente de caucho B) es un copolímero de etileno-propileno (EPR) elastomérico.

Tal copolímero de etileno-propileno elastomérico preferido comprende propileno en una cantidad de desde el 40 hasta el 80% en peso, más preferiblemente desde el 50 hasta el 70% en peso e incluso más preferiblemente desde el 60 hasta el 70% en peso.

El componente B) presenta preferiblemente un valor de IV (determinado tal como se identifica a continuación) de desde 1 hasta 3 dl/g, más preferiblemente de desde 1 hasta 2,5 dl/g, y en particular desde 1,5 hasta 2 dl/g.

Composición heterofásica

Los componentes A) y B) tal como se definen en la reivindicación 1 y tal como se describieron anteriormente están presentes en la composición de polímero según la presente invención en forma de una composición heterofásica.

El término “composición heterofásica” define una composición que comprende una fase de matriz y una fase dispersada, esta realización también puede describirse como un copolímero de propileno heterofásico, que comprende, tal como se identificó anteriormente, una fase de matriz y una fase dispersada. La fase de matriz comprende habitualmente desde aproximadamente el 75 hasta el 95% en peso de la composición heterofásica mientras que la fase dispersada representa hasta del 5 al 25% en peso de la composición heterofásica.

Preferiblemente la fase dispersada, es decir el componente B), está presente en una cantidad de desde el 7 hasta el 15% en peso, basándose en el peso total de la composición heterofásica, más preferiblemente desde el 8 hasta el 12% en peso y en particular del 9 al 11,5% en peso.

La composición heterofásica que comprende los componentes A) y B) puede prepararse de cualquier manera conocida, incluyendo reacciones de polimerización secuenciales, en las que los componentes se combinan entre sí *in situ* durante su procedimiento de preparación, procedimientos de combinación que comprenden mezclar y procedimientos de combinación en estado fundido así como combinaciones de combinación *in situ* y combinación mecánica. Sin embargo, se prefieren reacciones de polimerización secuenciales para preparar la composición heterofásica que va a emplearse según la presente invención.

La modalidad de la fase de matriz, es decir el componente A), con respecto a la distribución de peso molecular así como con respecto al contenido de comonómero y/o al tipo de comonómero, no es crítica. Por consiguiente, la fase de matriz según la presente invención puede ser unimodal o multimodal, incluyendo bimodal, con respecto a la distribución de peso molecular y/o al contenido de comonómero y/o tipo de comonómero. Por tanto, la composición

heterofásica que va a usarse según la presente invención puede comprender una fase de matriz que comprende sólo un copolímero de propileno A) o la fase de matriz puede comprender más de un copolímero de propileno A), tal como 2, 3 ó 4 copolímeros de propileno diferentes. Una fase de matriz bimodal puede describirse como una matriz que comprende componentes (i) y (ii), que se diferencian con respecto a al menos una propiedad tal como se identificó anteriormente, es decir la distribución de peso molecular, el contenido de comonómero y/o el tipo de comonómero.

Además, el componente de caucho B), es decir la fase dispersada, puede comprender un componente de caucho adecuado o más de uno, tal como dos, tres o cuatro componentes de caucho. De nuevo, con respecto a esto, pueden proporcionarse realizaciones unimodales o multimodales, incluyendo bimodales, que se diferencian por ejemplo con respecto a la distribución de peso molecular y/o la composición química del componente de caucho, tal como el contenido en propileno, etc.

Con respecto a la composición de polímero global, la composición heterofásica que comprende componentes A) y B) está preferiblemente contenida en la composición de polímero de la presente invención en una cantidad de al menos el 80% en peso (basándose en el peso total de la composición de polímero que comprende componentes A) a C)). En realizaciones preferidas, la composición heterofásica está contenida en la composición de polímero según la presente invención en cantidades de al menos el 85% en peso y más preferiblemente al menos el 87% en peso o el 88% en peso. Límites superiores adecuados para el contenido de la composición heterofásica son del 99,8% en peso y en otras realizaciones el 95% en peso y en particular aproximadamente el 94% en peso. Por consiguiente, la presente invención contempla contenidos de la composición heterofásica en la composición de polímero de la presente invención en un intervalo de desde el 80 hasta el 99,8% en peso, y en realizaciones preferidas desde el 85 hasta el 95% en peso, y en particular desde el 87 hasta el 94% en peso o del 88 al 92% en peso.

Tal como se expuso anteriormente, la composición heterofásica que va a emplearse según la presente invención puede prepararse de cualquier manera adecuada conocida por el experto en la técnica, incluyendo procedimientos de combinación mecánica así como, preferiblemente, procedimientos de polimerización secuenciales. Con respecto a esto, también es posible preparar la fase de matriz mediante procedimientos de polimerización secuenciales adecuados, mientras que la fase dispersada puede entonces introducirse o bien mediante procedimientos de combinación o bien mediante una polimerización adicional llevada a cabo en presencia de la fase de matriz ya polimerizada.

Según una realización preferida de la presente invención, la composición heterofásica es una composición heterofásica preparada en reactor. Las composiciones heterofásicas preparadas en reactor definen en el presente documento un producto de reacción que se obtiene a partir de una reacción de polimerización polimerizando secuencialmente los diferentes componentes de la composición heterofásica. Con respecto a esto, puede usarse cualquier método de polimerización, incluyendo polimerización en disolución, suspensión y en masa o polimerización en fase gaseosa, en cualquier orden deseado. La polimerización en masa define en la presente solicitud una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% en peso de monómero.

A continuación se describe un procedimiento preferido para preparar en primer lugar la fase de matriz de la composición heterofásica, seguido por una descripción de una realización adicional preferida que también incluye la preparación de la fase dispersada.

Cuando la matriz es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular y distribución de comonómero, puede prepararse como un procedimiento de una sola etapa, por ejemplo como un procedimiento en suspensión o fase gaseosa en un reactor de suspensión o fase gaseosa. Preferiblemente, la matriz unimodal se produce en un procedimiento de múltiples etapas usando en cada etapa condiciones de procedimiento tal como se ilustran a continuación.

La fase de matriz de la composición heterofásica que va a usarse según la presente invención, comprende preferiblemente componentes (i) y (ii) tal como se definieron anteriormente que pueden prepararse mediante polimerización, en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor en bucle, de monómeros de propileno opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en presencia de un catalizador de polimerización para producir el componente (i) de la fase de matriz de la composición heterofásica. Este componente (i) se transfiere entonces a un reactor de fase gaseosa posterior, en el que en el reactor de fase gaseosa se hacen reaccionar monómeros de propileno en presencia de comonómeros seleccionados de manera adecuada con el fin de producir componente (ii) en presencia del producto de reacción de la primera etapa. Esta secuencia de reacciones proporciona una combinación de reactor de componentes (i) y (ii) que constituyen la fase de matriz de la composición heterofásica. Evidentemente, es posible mediante la presente invención que la primera reacción se lleve a cabo en un reactor de fase gaseosa mientras que la segunda reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor en bucle. Además, también es posible invertir el orden de producción de los componentes (i) y (ii), que se ha descrito anteriormente en el orden de producir en primer lugar el componente (i) y después producir el componente (ii). El procedimiento comentado anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso a la vista del hecho de que proporciona etapas de reacción fácilmente controlables que permiten la preparación de una combinación en reactor deseada de la fase de matriz de la composición heterofásica. Las etapas de polimerización pueden ajustarse, por ejemplo seleccionando apropiadamente la alimentación de monómero,

alimentación de comonómero, alimentación de hidrógeno, temperatura y presión con el fin de ajustar adecuadamente las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. En particular, es posible obtener la multimodalidad preferida, preferiblemente la bimodalidad, de la fase de matriz de la composición heterofásica, con respecto a la distribución de etileno así como con respecto a los pesos moleculares y los valores de MFR_2 de los componentes de la fase de matriz durante dichos procedimientos de polimerización en múltiples etapas.

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

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

Donadores externos preferidos son los donadores basados en silano conocidos, tales como diciclopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

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

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

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

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

Las propiedades de la fase de matriz producida con el procedimiento expuesto anteriormente pueden ajustarse y controlarse con las condiciones de procedimiento tal como conoce un experto, por ejemplo mediante uno o más de los siguientes parámetros de procedimiento: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de comonómero, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, división entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

Según una realización adicional preferida de la presente invención, la fase de matriz producida según el procedimiento preferido comentado anteriormente se transfiere entonces a un reactor adicional, preferiblemente un reactor de fase gaseosa, con el fin de polimerizar un componente de caucho (B), es decir la fase dispersada, en presencia de la fase de matriz.

Esta etapa de polimerización se lleva a cabo como una polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de fase gaseosa. Se prefiere particularmente que esta etapa de polimerización se lleve a cabo en un reactor de fase gaseosa al que se le alimenta el componente de matriz junto con propileno, comonómero, e hidrógeno según se necesite.

Tal como se mencionó anteriormente, el comonómero es al menos una olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno y α-olefinas C_4-C_{10}, tales como etileno, buteno, penteno, hexano y similares, y preferiblemente etileno.

El componente de caucho, normalmente un copolímero de propileno elastomérico preparado en esta etapa,

proporcionará al copolímero de propileno heterofásico una resistencia al impacto mejorada. Las condiciones para la copolimerización están dentro de los límites de las condiciones de producción de caucho de etileno-propileno (EPM) convencionales tal como se dan a conocer, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, vol. 6, págs. 545-558. Se forma un producto de caucho si el contenido de comonómero (preferiblemente etileno) en el polímero se encuentra dentro de un determinado intervalo. Por tanto, preferiblemente, se copolimerizan etileno y propileno para dar un elastómero en una razón tal que la parte amorfa del copolímero contiene desde el 10 hasta el 70% en peso de unidades de etileno.

Se desea que el copolímero de propileno elastomérico preparado en esta etapa, y por tanto también el copolímero de propileno heterofásico global, tenga una baja cantidad de “caucho”, es decir que el valor de XS debe ser bajo con el fin de no afectar de manera adversa al alto módulo seleccionado como objetivo del copolímero de propileno heterofásico. Por otro lado, la cantidad de caucho, expresada como el valor de XS, no debe ser demasiado baja, sino suficiente para proporcionarle al polímero suficiente resistencia al impacto. Por tanto, el XS del copolímero de impacto de etileno-propileno debe encontrarse en el intervalo del 5 al 15% en peso, preferiblemente del 8 al 12% en peso, basándose en el peso del copolímero de impacto de etileno-propileno.

El XS bajo deseado significa que en el procedimiento de polimerización debe producirse una proporción relativamente baja de copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene un bajo contenido de etileno. Debe producirse una polimerización estable de tal copolímero de etileno-propileno elastomérico de bajo contenido en etileno, baja proporción, que tiene un bajo contenido de etileno. La temperatura para la polimerización del componente de caucho debe ser de 40 a 90ºC, y más preferiblemente de 60 a 70ºC. La presión debe ser de 500 a 3000 kPa, preferiblemente de 1000 a 2000 kPa.

El contenido de propileno en los componentes solubles en xileno es preferiblemente del 55 al 70% en peso, más preferiblemente del 60 al 70% en peso.

Una combinación en reactor que comprende la fase de matriz y la fase dispersada obtenida con un procedimiento de polimerización de múltiples etapas de este tipo, que comprende preferiblemente una primera polimerización en suspensión seguida por al menos dos polimerizaciones en fase gaseosa, es una composición heterofásica preferida para emplearse según la presente invención. El procedimiento, por ejemplo contenido de comonómero y MFR, se controla de una manera conocida.

La composición heterofásica que comprende componentes A) y B) presenta preferiblemente un valor de MFR_2 de desde 1 hasta 5 g/10 min, determinado tal como se expone adicionalmente a continuación. Más preferiblemente, el valor de MFR_2 de la composición heterofásica representa hasta desde 1,1 hasta 2 g/10 min.

Polímero de etileno C)

La composición de polímero según la presente invención comprende además un polímero de etileno C), que tiene preferiblemente una densidad de 0,906 a 0,930 g/cm^3, más preferiblemente de 0,910 a 0,925 g/cm^3, y más preferiblemente de 0,915 a 0,925 g/cm^3.

Este polímero de etileno C) se selecciona de LDPE y LLDPE, en particular LDPE.

El polímero de etileno C) tiene preferiblemente un valor de MFR_2 (determinado tal como se identifica a continuación) de desde 0,1 hasta 50 g/10 min, en particular de desde 0,5 hasta 30 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 20 g/10 min, y en realizaciones también desde 1 hasta 2 g/10 min.

El polímero de etileno C) está preferiblemente contenido en la composición de polímero (basándose en el peso total de A) a C)) según la presente invención en una cantidad de hasta el 20% en peso, preferiblemente del 5 al 15% en peso y, en realizaciones particulares de desde el 7 hasta el 15% en peso. El polímero de etileno C) que va a contenerse en la composición de polímero según la presente invención se combina preferiblemente de manera mecánica con los demás componentes, en particular la composición heterofásica usando etapas de combinación adecuadas y bien conocidas, tales como etapas de mezclado y fusión y cualquier combinación de las mismas, usando dispositivos convencionales y bien conocidos.

El polímero de etileno C) se combina preferiblemente con la composición heterofásica en forma de un polvo o gránulos, en el que el polímero de etileno C) puede combinarse anteriormente con aditivos. La mezcla obtenida se procesa preferiblemente usando equipos de procesamiento de polímero convencionales, tales como prensas extrusoras de un solo o, preferiblemente, de doble husillo. Las condiciones de procesamiento se seleccionan de una manera conocida según las propiedades de los componentes de la composición de polímero con el fin de permitir un mezclado suficiente de los componentes sin dar lugar a reacciones de degradación debidas a temperaturas o presiones que son demasiado altas.

Composición de polímero según la presente invención

La composición de polímero según la presente invención que comprende los componentes esenciales tal como se definió anteriormente, presenta preferiblemente un módulo de tracción de 900 MPa o superior. La composición de

polímero presenta además preferiblemente valores de turbidez de menos del 30%, preferiblemente menos del 20%, cuando se determinan con placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor usando la técnica expuesta a continuación. La composición de polímero según la presente invención muestra además preferiblemente un valor de MFR_2 (determinado tal como se identifica adicionalmente a continuación) de desde 0,5 hasta 5, más preferiblemente de desde 1 hasta 2,5, y en particular de desde 1,2 hasta 2 (g/10 min). Estos valores de MFR permiten en particular la preparación de artículos moldeados, tales como botellas, mediante procedimientos de moldeo por soplado que requieren en particular una resistencia en estado fundido suficiente con el fin de garantizar la fiabilidad de producción deseada. La composición de polímero según la presente invención proporciona tal resistencia en estado fundido satisfactoria, de modo que la composición de polímero según la presente invención es en particular adecuada para procedimientos de moldeo por soplado.

Componentes adicionales

La composición de polímero según la presente invención puede comprender, además de los componentes esenciales identificados anteriormente, componentes adicionales, tales como aditivos convencionales, incluyendo antioxidantes, estabilizadores frente a UV, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, agentes de refuerzo, cargas y agentes de nucleación.

Ejemplos de agentes de nucleación adecuados son agentes de nucleación α, tales como componentes de bajo peso molecular, tales como agentes de nucleación derivados de fosfato, agentes de nucleación derivados de sorbitol, agentes de nucleación inorgánicos, tales como talco, así como agentes de nucleación poliméricos, en particular agentes de nucleación poliméricos derivados de compuestos de vinilo. Tales agentes de nucleación poliméricos se prefieren según la presente invención.

Agentes de nucleación α de bajo peso molecular son por ejemplo 2,2'-metilen-bis(4,6-d-t-bitilfenil)fosfato de sodio (NA-11, disponible de Asahi Hideka Kogyo (Japón)), 1,3,2,4-d(3',4'-dimetilbencelidina)sorbitol (Millad 3988, disponible de Milliken) e hidroxi-bis-(2,4,8,10-tetra-terc-butil-6-hidroxi-12H-dibenzo(di,g)(1,3,2)dioxafosfozina-6-oxidato) de aluminio (contenido en un estabilizador frente a la degradación NA 21e, disponible de Asahi Hideka Kogyo (Japón)). Cantidades adecuadas son de 400 a 3000 ppm.

Pueden incorporarse agentes de nucleación en las composiciones de polímero según la presente invención mediante cualquier medio conocido, incluyendo procedimientos de combinación, usando de manera adecuada la tecnología de mezcla madre, o introduciendo el agente de nucleación en la composición de polímero ya durante la polimerización de uno de los componentes.

Por tanto, preferiblemente, el agente de nucleación se introduce en la composición de polímero de la presente invención durante la polimerización de la composición heterofásica, o bien mediante introducción en la reacción de polimerización de un agente de nucleación polimérico ya preparado como agente individual o bien mediante introducción del agente de nucleación polimérico, en particular un vinil-cicloalcano, en particular vinil-ciclohexano, junto con el catalizador para la preparación de la composición heterofásica.

Usando esta técnica, pueden incorporarse en particular cantidades adecuadas de agente de nucleación polimérico en el polímero de propileno, con una distribución muy igualada e uniforme. Con respecto a esto puede hacerse referencia a la divulgación en los documentos WO 99/24478, WO 99/224479 y WO 00/68315.

Artículos moldeados

La composición según la presente invención es adecuada en particular para la preparación de artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, incluyendo en particular botellas. Por consiguiente, la presente invención, en una realización adicional, proporciona una botella, que presenta un valor de ensayo de carga superior de más de 490 N cuando se determina con una botella redonda que tiene una altura de 270 mm, un diámetro de 85 mm y un volumen de 1 litro, preparada a partir de 35 g de polímero mediante moldeo por soplado. Preferiblemente, el polímero empleado para preparar la botella es una composición según la presente invención. Sin embargo, evidentemente esta realización de la presente invención no se limita únicamente a botellas redondas, ya que los artículos moldeados según la presente invención también pueden ser botellas cuadradas, tales como botellas que tienen una altura de 220 mm, un anchura de 80 mm y una diagonal de 100 mm, de nuevo con un volumen de 1 litro, preferiblemente preparadas de nuevo a partir de 35 g de polímero. Sin embargo, otros diseños y pesos de botellas también están comprendidos por la presente invención, al igual que además otros artículos moldeados, incluyendo recipientes, tapones, etc. De nuevo, con respecto a esto la presente invención contempla en particular el uso de la composición de polímero según la presente invención para preparar tales artículos moldeados, usando técnicas convencionales. Si es necesario, pueden incorporarse aditivos adicionales y los artículos moldeados pueden someterse además a tratamientos posteriores, tales como tratamientos de superficie, tratamientos de recubrimiento, tratamientos que dan como resultado la aplicación de texto o imágenes impresas, etc.

Definiciones y métodos de determinación usados en las reivindicaciones, la descripción anterior y los siguientes ejemplos

La fracción soluble en xileno (XS) tal como se define y se describe en la presente invención se determina de la

siguiente manera: se disuelven 2,0 g de polímero en 250 mm de p-xileno a 135ºC con agitación. Tras ±30 minutos, se deja enfriar la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiental y después se deja reposar durante 30 minutos a 25 ± 0,5ºC. Se filtró la disolución con papel de filtro en dos matraces de 100 mm. Se evaporó la disolución del primer recipiente de 100 mm en flujo de nitrógeno y se secó el residuo a vacío a 90ºC hasta que se alcanzó un peso constante. Entonces puede determinarse la fracción soluble en xileno (porcentaje) de la siguiente manera:

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

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

Se trató la disolución del segundo matraz de 100 ml con 200 ml de acetona con agitación vigorosa. Se filtró el precipitado y se secó en un horno de vacío a 90ºC. Esta disolución puede emplearse con el fin de determinar la parte amorfa del polímero (AM) usando la siguiente ecuación:

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

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

El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. IV de AM: medida según la norma ISO 1628.

MFR_2: a menos que se especifique lo contrario, es la MFR_2 medida según la norma ISO 1133 (230ºC, carga de 2,16 kg) para polipropileno y en el caso del componente de polietileno a 190ºC con una carga de 2,16 kg.

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

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

El impacto de Charpy con entalla se mide según la norma ISO 179 (temperatura ambiente, si no se menciona lo contrario) y a -20ºC usando una muestra de ensayo moldeada por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

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

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

La carga superior, el ensayo de compresión usado para medir la rigidez de botellas moldeadas por soplado, siguió el método del ensayo de la norma ASTM 2659-95 en una máquina de tracción de Zwick que se hizo funcionar a una velocidad de 10 mm/min. Las botellas eran o bien cuadradas o bien redondas según se indica en los ejemplos. Las botellas tenían un tamaño de 1 litro y se fabricaron a partir de 35 g de polímero.

Dimensiones: botellas cuadradas – altura de 220 mm, anchura de 80 mm, diagonal de 100 mm

botellas redondas – altura de 270 mm, diámetro de 85 mm

Se realizó un ensayo de altura de caída con botellas a 23ºC y 0ºC según la norma ASTM-D 2463-95. Se registró la altura a la que el 50% de las botellas se rompen de una manera quebradiza, F50.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Los polímeros se prepararon tal como se resume en la tabla 1 (véase también el documento WO99/24478, ejemplo 8) con un catalizador tal como se describe en el documento US5234879 y usando diciclopentildimetoxisilano como donador. El ejemplo comparativo 3 se preparó según el documento WO 06/061109.

Aditivos: 500 ppm de Irgafos 168, 500 ppm de Irganox 1010, 500 ppm de estearato de Ca, 1700 ppm de Millad 3998.

Se evaluaron las composiciones y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Al/Ti (mol/mol)	150	150	150	150	150
Al/donador (mol/mol)	10	10	10	10	10
Bucle					
Temperatura (ºC)	80	80	70	80	80
División	50	50	50	50	50
MFR_2, (g/10 min)	1,2	1,2	1,3	1,5	2,0
C_2 (% en peso)	0,9	0,8	4,2	1,3	-
GPR 1					
Temperatura (ºC)	80	80	80	80	80
MFR_2 (g/10 min)	1,3	1,2	1,3	1,3	2,0
C_2 (% en peso)	0,9	0,8	4,2	1,3	-
GPR 2					
Temperatura (ºC)	80	80		80	80
MFR_2 (g/10 min)	1,3	1,5		1,4	2,0
C_2 total (% en peso)	5,1	4,3		5,2	4,3
XS (%)	12	11		15	13
Propileno de AM (% en peso)	61	62		60	62
Viscosidad intrínseca de AM (dl/g)	1,9	1,8		1,9	1,8
Polietileno (% en peso)	15	15	-	15	15
Polietileno	CA9150	FG5190	-	FG5190	FG5190

Tabla 2

Propiedad	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
MFR (230ºC, 2,16 kg)	g/10 min	1,7	2,1	1,6	2	2
Módulo de tracción	MPa	1050	1150	800	1035	1050
Tensión de tracción en la rotura	MPa	24,7	27,4	24,3	25,4	25,1
Deformación en la rotura	%	15,8	13	13,3	13,7	13,1
Charpy con entalla, 23ºC	kJ/m^2	65	41,9	39	54,8	50
Charpy con entalla, -20ºC	kJ/m^2	2,9	3,8	1,5	4,1	3,8
Ensayo de caída, 23ºC, botella cuadrada, 35 g	m	2		1,6		
Ensayo de caída, 0ºC, botella redonda, 35 g	m	1,2		0,8		
Carga superior, 23ºC, botella redonda, 35 g, fuerza en el hundimiento	N	500		485		
Turbidez, placas IM de 1 mm	%	17	18	9	25	32
Turbidez, placas IM de 2 mm	%		40		51	65
Turbidez de botellas (0,6 mm de grosor)	%	34		23		

Se llevaron a cabo experimentos adicionales tal como se describió para el ejemplo 1 pero usando diferentes tipos y cantidades de polietileno (todos comercialmente disponibles de Borealis) tal como se resume en la tabla 3.

- LLDPE ZN, FG 5190 (MFR = 1,1; d = 919)

- LLDPE SSC, FM 5220 (MFR = 1,3; d = 922)

- LDPE ZN, CA 9150 (MFR = 15, d = 915)

Tabla 3

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	Ej. comp. 1
FG 5190 (cantidad, % en peso)		15%	10%				
FM 5520 (cantidad, % en peso)					15%	10%	
CA 9150 (cantidad, % en peso)	15%			10%			
Turbidez, 1 mm, %	17	25	24	20	26	26	9

Los ejemplos según la presente invención muestran claramente la superioridad de las composiciones tal como se reivindican en el presente documento.

El ejemplo comparativo 1 muestra claramente que una composición que comprende sólo un copolímero de polipropileno al azar sin componente de EPR o componente de polietileno no proporciona resultados satisfactorios.

El ejemplo comparativo 2 por otro lado muestra claramente que un aumento del contenido en etileno del componente de matriz de la composición heterofásica por encima del límite superior tal como se define en la reivindicación 1 da como resultado valores de turbidez desfavorables. Por último, el ejemplo comparativo 3 muestra claramente que una matriz de la composición heterofásica que no comprende etileno en absoluto también presenta valores altamente desfavorables. Por el contrario, las composiciones según la presente invención, es decir los ejemplos 1, 2 y 3 a 6, presentan claramente la superioridad inesperada de las composiciones según la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero que comprende

A) un copolímero de propileno, que tiene un contenido de comonómero, en el que el comonómero se selecciona de etileno y α-olefinas, de desde más del 0% en peso hasta el 0,95% en peso,

B) un componente de caucho,

C) un polímero de etileno, seleccionado de LDPE y LLDPE

en la que los componentes A) y B) están presentes en forma de una composición heterofásica que comprende el componente A) como componente de matriz y el componente B) como fase dispersada.

2. Composición de polímero según la reivindicación 1, en la que el componente A) tiene un contenido de comonómero de desde el 0,25 hasta el 0,95% en peso.

3. Composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el componente A) comprende etileno como único comonómero.

4. Composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente de caucho B) es un copolímero de etileno-propileno elastomérico.

5. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente A) está presente en una cantidad de desde el 55 hasta el 85% en peso, en la que el componente B) está presente en una cantidad de desde el 5 hasta el 15% en peso y en la que el componente C) está presente en una cantidad de desde el 6 hasta el 20% en peso.

6. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente C) tiene una densidad de desde 0,906 hasta 0,930 g/cm^3.

7. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente B) comprende propileno en una cantidad de desde el 50 hasta el 70% en peso.

8. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente A) tiene un valor de MFR_2 de desde 0,5 hasta 5 g/10 min.

9. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente B) muestra un valor de IV de desde 1,5 hasta 3 dl/g.

10. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente C) tiene un valor de MFR_2 de desde 1 hasta 20 g/10 min.

11. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que muestra un valor de turbidez de menos del 20%, medido con placas moldeadas por inyección de 1 mm de grosor.

12. Composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que muestra un módulo de tracción de 900 Mpa o superior.

13. Artículos moldeados, formados a partir de una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

14. Artículo moldeado según la reivindicación 13 en forma de una botella.

15. Artículo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, que presenta un valor de ensayo de carga superior de más de 490 N.

16. Procedimiento para preparar una composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de proporcionar una composición heterofásica que comprende los componentes A) y B) y mezclar la misma con el componente C), en el que los componentes A), B) y C) se definen tal como se facilita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

17. Uso de una composición de polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 u obtenida según la reivindicación 16 para la preparación de artículos moldeados.

18. Botella, que presenta un valor de ensayo de carga superior de más de 490 N, cuando se determina con una botella redonda que tiene una altura de 270 mm, un diámetro de 85 mm y un volumen de 1 litro preparada a partir de 35 g de polímero mediante moldeo por soplado y una altura de caída de más de 0,9 m y una turbidez inferior al 30% cuando se mide con una placa moldeada por inyección de 1 mm.