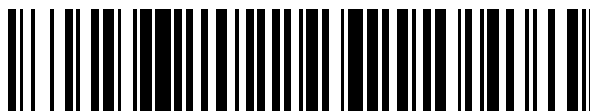


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 456**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2012 E 12168523 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2664650**

54 Título: **Artículo moldeado con blanqueamiento por tensión mejorado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2017

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
REICHEL, KRISTIN

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 601 456 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

Artículo moldeado con blanqueamiento por tensión mejorado

La presente invención se refiere a un artículo moldeado con propiedades de blanqueamiento por tensión mejoradas.

5 El polipropileno se usa frecuentemente para preparar artículos moldeados. Sin embargo, sigue existiendo todavía el reto de diseñar artículos moldeados con turbidez reducida y blandura y resistencia aumentadas.

Otro problema que puede surgir con los artículos moldeados es el blanqueamiento por tensión. El efecto de blanqueamiento por tensión se produce bajo carga de impacto o tracción y deteriora las cualidades estéticas del artículo moldeado.

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado que comprende polipropileno y da como resultado baja turbidez, blandura y resistencia aumentadas, a la vez que suprime el blanqueamiento por tensión lo máximo posible.

15 Según un primer aspecto de la presente invención, el objeto se resuelve proporcionando un artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno, en el que dicha composición de polipropileno comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 0,5% en peso hasta el 35% en peso, y de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de desde el 1,0% en moles hasta el 3,0% en moles, en el que la composición de polipropileno tiene una cantidad de componentes solubles en xileno XS de desde el 20% en peso hasta el 39% en peso, y los componentes solubles en xileno tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso.

20 Preferiblemente, la al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ se selecciona de 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier mezcla de los mismos.

Tal como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno del artículo moldeado comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 0,5% en peso hasta el 35% en peso.

25 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonomero derivadas de etileno en la composición de polipropileno es de desde el 0,8% en peso hasta el 25% en peso, más preferiblemente desde el 1,0% en peso hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente desde el 1,0% en peso hasta el 10% en peso, o desde el 1,0% en peso hasta el 6,0% en peso.

Tal como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno del artículo moldeado comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de desde el 1,0% en moles hasta el 3,0% en moles.

30 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonomero derivadas de la al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂, más preferiblemente de 1-hexeno o 1-octeno, en la composición de polipropileno es de desde el 1,0% en moles hasta el 2,5% en moles.

35 Si la alfa-olefina C₅₋₁₂ es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno en la composición de polímero de propileno es preferiblemente de desde el 2,0% en peso hasta el 6,0% en peso, más preferiblemente desde el 2,5% en peso hasta el 5,0% en peso.

Si la alfa-olefina C₅₋₁₂ es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-octeno en la composición de polímero de propileno es preferiblemente de desde el 2,5% en peso hasta el 7,5% en peso, más preferiblemente desde el 3,0% en peso hasta el 6,5% en peso.

40 Tal como se comentará a continuación, la composición de polipropileno del artículo moldeado puede contener opcionalmente uno o más aditivos. Preferiblemente, las cantidades de unidades de comonomero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en la composición de polipropileno se basan en la cantidad total de polímero(s) de propileno que están presentes en la composición. Tal como se comentará en mayor detalle a continuación, la composición de polipropileno puede contener sólo una fracción de polímero de propileno (es decir preparada en un procedimiento de polimerización de una sola etapa) o puede contener alternativamente una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferiblemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada combinación en reactor). Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es en el peso total de esas fracciones en el que se basan las cantidades de unidades de comonomero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en la composición de polipropileno.

ES 2 601 456 T3

En una realización preferida, la composición de polipropileno del artículo moldeado no contiene ninguna unidad de comonomero derivada de buteno (tal como derivada de 1-buteno).

5 En una realización preferida, la composición de polipropileno del artículo moldeado es un terpolímero, en el que la alfa-olefina C₅₋₁₂ es preferiblemente o bien 1-hexeno o bien 1-octeno. Por tanto, la composición de polipropileno es preferiblemente o bien una composición de terpolímero que contiene unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-hexeno o bien alternativamente una composición de terpolímero que contiene unidades de comonomero derivadas etileno y 1-octeno.

Tal como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno del artículo moldeado tiene una cantidad de componentes solubles en xileno XS de desde el 20% en peso hasta el 39% en peso.

10 La cantidad de componentes solubles en xileno XS (en ocasiones también denominados componentes solubles en xileno frío XCS) es un parámetro usado frecuentemente para determinar la cantidad de estos componentes dentro de una composición de polímero que son principalmente amorfos y/o elastoméricos o de baja cristalinidad. El método de medición se describe en mayor detalle bajo el epígrafe "Métodos de medición". Como primera aproximación, la cantidad de los componentes solubles en xileno XS corresponde a la cantidad de caucho y aquellas cadenas poliméricas de la matriz con bajo peso molecular y baja esterregularidad.

15 Preferiblemente, la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la composición de polipropileno es de desde el 20% en peso hasta el 37% en peso. En una realización preferida, la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la composición de polipropileno puede ser de desde el 20% en peso hasta el 30% en peso. Alternativamente, también puede preferirse que la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la composición de polipropileno sea de desde el 30% en peso hasta el 39% en peso, más preferiblemente del 30% en peso al 37% en peso.

20 Preferiblemente, la cantidad de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno se basa en la cantidad total de polímero(s) de propileno que están presentes en la composición. La composición de polipropileno puede contener sólo una fracción de polímero de propileno (es decir preparada en un procedimiento de polimerización de una sola etapa) o puede contener alternativamente una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferiblemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada combinación en reactor). Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es en el peso total de esas fracciones en el que se basa la cantidad de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno.

25 Tal como se indicó anteriormente, los componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno del artículo moldeado tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso.

30 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los componentes solubles en xileno es de desde el 4,0% en peso hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 5,0% en peso hasta el 30% en peso, incluso más preferiblemente desde el 6,0% en peso hasta el 20% en peso, o desde el 6,0 hasta el 15% en peso.

35 En la presente invención, se prefiere que la mayoría de las unidades de comonomero derivadas de etileno de la composición de polipropileno estén presentes en los dominios o partes elastoméricas de la composición.

En una realización preferida, la composición de polipropileno satisface la siguiente relación:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

40 en la que

C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los componentes solubles en xileno,

XS es la cantidad en % en peso de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno,

45 C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en la composición de polipropileno.

En una realización preferida, $[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,95$; incluso más preferiblemente $1,0 \geq [C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,95$.

ES 2 601 456 T3

Preferiblemente, los componentes solubles en xileno contienen una cantidad de unidades de comonomero que se derivan de al menos una alfa-olefina C_{5-12} tal como 1-hexeno y/o 1-octeno de desde el 0,01% en moles hasta el 2,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,05% en moles hasta el 1,0% en moles.

5 Si la alfa-olefina C_{5-12} es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno en los componentes solubles en xileno es preferiblemente de desde el 0,02% en peso hasta el 4,0% en peso, más preferiblemente desde el 0,1% en peso hasta el 2,0% en peso.

Si la alfa-olefina C_{5-12} es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-octeno en los componentes solubles en xileno es preferiblemente de desde el 0,03% en peso hasta el 5,0% en peso, más preferiblemente desde el 1,3% en peso hasta el 2,5% en peso.

10 Preferiblemente, la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y al menos una alfa-olefina C_{5-12} , en la composición de polipropileno del artículo moldeado es preferiblemente de desde el 1,7% en moles hasta el 33% en moles, más preferiblemente desde el 2,5% en moles hasta el 14% en moles, incluso más preferiblemente desde el 3,0% en moles hasta el 8,5% en moles.

15 Si la alfa-olefina C_{5-12} es 1-hexeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad total de unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-hexeno en la composición de polipropileno es preferiblemente de desde el 2,5% en peso hasta el 31% en peso, más preferiblemente desde el 4% en peso hasta el 9% en peso.

20 Si la alfa-olefina C_{5-12} es 1-octeno y su cantidad se indica en % en peso, la cantidad total de unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-octeno en la composición de polipropileno es preferiblemente de desde el 3,0% en peso hasta el 30% en peso, más preferiblemente desde el 5,0% en peso hasta el 11% en peso.

25 Tal como ya se indicó anteriormente, las cantidades de unidades de comonomero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C_{5-12} en la composición de polipropileno del artículo moldeado se basan preferiblemente en la cantidad total de polímero(s) de propileno que están presentes en la composición. Si hay dos o más fracciones de polímero de propileno, es en el peso total de esas fracciones en el que se basan las cantidades de unidades de comonomero derivadas de etileno y/o al menos una alfa-olefina C_{5-12} en la composición de polipropileno.

La velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg, 230°C) de la composición de polipropileno del artículo moldeado puede variarse a lo largo de un amplio intervalo. Preferiblemente, la composición de polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg, 230°C) de desde 2,0 hasta 100 g/10 min, más preferiblemente de 4,0 a 80 g/10 min, incluso más preferiblemente desde 5,0 hasta 50 g/10 min, o desde 5,0 hasta 30 g/10 min.

30 Los componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno del artículo moldeado pueden tener una viscosidad intrínseca VI de al menos 0,7 dl/g, más preferiblemente desde 0,7 hasta 5,0 dl/g, incluso más preferiblemente desde 0,7 hasta 3,0 dl/g, tal como de 0,8 a 2,0 dl/g.

35 Los componentes solubles en xileno pueden ser completamente amorfos o pueden tener todavía algún grado de cristalinidad. Preferiblemente, los componentes solubles en xileno tienen algo de cristalinidad y la entalpía de fusión $\Delta H_m(XS)$ de los componentes solubles en xileno está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,5 hasta 60 J/g, más preferiblemente desde 0,5 hasta 50 J/g.

Con el fin de proporcionar blandura suficiente, puede preferirse que la composición de polipropileno del artículo moldeado tenga un módulo de tracción de menos de 700 MPa, más preferiblemente menos de 600 MPa, o incluso menos de 500 MPa. Como límite inferior preferido para el módulo de tracción, puede elegirse un valor de 100 MPa.

40 Tal como ya se indicó anteriormente, la composición de polipropileno del artículo moldeado puede contener sólo una fracción de polímero propileno (es decir, preparada en un procedimiento de polimerización de una sola etapa) o puede contener alternativamente una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero de propileno que se preparan preferiblemente en una secuencia de al menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir, la denominada combinación en reactor).

45 En una realización preferida, la composición de polipropileno es una combinación en reactor. Preferiblemente, la combinación en reactor comprende al menos dos, más preferiblemente al menos tres fracciones de polímero de propileno diferentes preparadas mediante polimerización secuencial en al menos tres reactores de polimerización.

50 En una realización preferida, la composición de polipropileno del artículo moldeado es una combinación, preferiblemente una combinación en reactor, que comprende las siguientes fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3:

ES 2 601 456 T3

(P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de menos del 1,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,1% en moles hasta menos del 1,0% en moles,

5 (P2) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de desde el 2,0% en moles hasta el 7,0% en moles, más preferiblemente de desde el 2,6% en moles hasta el 5,3% en moles, y

10 (P3) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso, más preferiblemente de desde el 5,0% en peso hasta el 50% en peso, incluso más preferiblemente desde el 5,0% en peso hasta el 30% en peso, como desde el 6,0% en peso hasta el 20% en peso, o desde el 6,0 hasta 15% en peso.

Preferiblemente, cada una de las fracciones de polímero de propileno P1 y P2 contiene menos del 1,0% en peso de unidades de comonomero derivadas de etileno, más preferiblemente ni P1 ni P2 contienen unidades de comonomero derivadas de etileno.

15 Si la fracción de polímero de propileno P1 contiene unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ tal como 1-hexeno y/o 1-octeno, es preferiblemente la misma alfa-olefina C₅₋₁₂ que en la fracción de polímero de propileno P2.

Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P1 tiene una velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg/230°C) de desde 2 hasta 1000 g/10 min.

20 Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P2 tiene una velocidad de flujo del fundido MFR (2,16 kg/230°C) de desde 2 hasta 1000 g/10 min.

25 Opcionalmente, la fracción de polímero de propileno P3 puede contener adicionalmente unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂, tal como 1-hexeno o 1-octeno. Si está presente, es preferiblemente la misma alfa-olefina C₅₋₁₂ que en el componente de polímero P2. En una realización preferida, la fracción de polímero de propileno P3 contiene menos del 2,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,1% en moles hasta menos del 1,0% en moles de unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂.

Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P1 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad de desde el 20 hasta el 45% en peso, más preferiblemente desde el 25 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de P1+P2+P3.

30 Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P2 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad de desde el 20 hasta el 45% en peso, más preferiblemente desde el 25 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de P1+P2+P3.

Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P3 está presente en la composición de polipropileno en una cantidad de desde el 15 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de P1+P2+P3.

35 Preferiblemente, la fracción de polímero de propileno P3 tiene una viscosidad intrínseca VI de desde 0,7 hasta 5,0 dl/g, más preferiblemente desde 0,7 hasta 3,0 dl/g o desde 0,8 hasta 2,0 dl/g.

En una realización preferida, la composición de polipropileno del artículo moldeado es una composición de polipropileno heterofásica que comprende una matriz de polímero y una fase de polímero dispersa (es decir, dispersa en dicha matriz).

40 Preferiblemente, la fase de polímero dispersa comprende la fracción de polímero de propileno P3 tal como se describió anteriormente.

45 La composición de polipropileno del artículo moldeado puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Normalmente, el material compuesto no contiene más del 7% en peso, más preferiblemente no más del 5% en peso, o no más del 2,5% en peso de los aditivos mencionados en el presente documento, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

Preferiblemente, al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso del artículo moldeado está compuesto por la composición de polipropileno descrita anteriormente. Sin embargo, también es posible que el

artículo moldeado consista en la composición de polipropileno.

Preferiblemente, el artículo moldeado es un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por inyección-soplado, o un artículo moldeado por inyección-estirado-soplado.

5 Preferiblemente, el artículo moldeado comprende una o más zonas curvadas tridimensionales (es decir, no es completamente plano). Además, el artículo moldeado es preferiblemente rígido.

Preferiblemente, el artículo moldeado no es una película (tal como una película usada para envases termosellados).

10 Preferiblemente, el artículo moldeado tiene una intensidad de blanqueamiento por tensión de menos de 3,0, más preferiblemente menos de 2,5, incluso más preferiblemente menos de 2,0 o incluso menos de 1,5. La intensidad de blanqueamiento por tensión se determina mediante el método descrito en mayor detalle a continuación bajo el epígrafe "Métodos de medición".

El artículo moldeado de la presente invención es útil por ejemplo para aplicaciones de automóviles, aplicaciones de envasado (por ejemplo, envasado rígido, envasado de transporte, etc.), tapas y cierres (tapas con bisagra), instrumentos, artículos domésticos o botellas.

15 La composición de polipropileno del artículo moldeado tal como se describió anteriormente puede prepararse mediante un procedimiento, que comprende:

(i) preparar como primera fracción de polímero de propileno un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en un primer reactor de polimerización PR1,

20 (ii) transferir la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor de polimerización a un segundo reactor de polimerización PR2 y preparar una segunda fracción de polímero de propileno polimerizando propileno y al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en presencia de la primera fracción de polímero de propileno, obteniendo así una combinación en reactor de las fracciones de polímero de propileno primera y segunda,

25 (iii) transferir la combinación en reactor de la etapa (ii) a un tercer reactor de polimerización PR3 y preparar una tercera fracción de polímero de propileno polimerizando propileno y etileno en presencia de la combinación en reactor de la etapa (ii), obteniendo así una combinación en reactor de las fracciones de polímero de propileno primera, segunda y tercera.

Si está presente en la etapa (i), la al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ es preferiblemente la misma que en la etapa (ii).

30 Preferiblemente, no se introduce alimentación separada de alfa-olefina C₅₋₁₂ en el tercer reactor de polimerización PR3. Sin embargo, el tercer reactor de polimerización PR3 puede contener alfa-olefina C₅₋₁₂ sin reaccionar procedente del segundo reactor de polimerización PR2.

Preferiblemente, las fracciones de polímero de propileno primera, segunda y tercera preparadas en las etapas (i), (ii) y (iii) corresponden a aquellas fracciones que ya se han descrito anteriormente, es decir a las fracciones de polímero de propileno P1, P2, y P3.

35 Preferiblemente, la división entre la primera fracción de polímero de propileno de PR1 y la segunda fracción de polímero de propileno de PR2 es de 70/30 a 30/70, más preferiblemente de 60/40 a 40/60.

Preferiblemente, la división entre la combinación en reactor de la etapa (ii) (es decir las fracciones de PR1 y PR2) y la tercera fracción de polímero de propileno de PR3 es de 85/15 a 60/40, más preferiblemente de 80/20 a 60/40.

Preferiblemente, el primer reactor de polimerización PR1 es un reactor de suspensión, tal como un reactor de bucle.

40 Las condiciones apropiadas para hacer funcionar un reactor de suspensión tal como un reactor de bucle y cómo ajustar y configurar las propiedades del polímero final se conocen generalmente por el experto o pueden determinarse mediante experimentación de rutina. Las condiciones de funcionamiento a modo de ejemplo en el reactor de suspensión pueden ser las siguientes:

- temperatura dentro del intervalo de 40°C a 110°C, más preferiblemente entre 60°C y 100°C,

- presión dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, más preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,

- puede añadirse hidrógeno controlando la masa molar de una manera conocida *per se*.

Preferiblemente, los reactores de polimerización segundo y tercero son ambos un reactor de fase gaseosa.

5 Las condiciones apropiadas para hacer funcionar un reactor en fase gaseosa y cómo ajustar y configurar las propiedades del polímero final se conocen generalmente por el experto o pueden determinarse mediante experimentación de rutina. Las condiciones de funcionamiento a modo de ejemplo en el reactor de fase gaseosa pueden ser las siguientes:

- temperatura dentro del intervalo de 50°C a 130°C, más preferiblemente entre 60°C y 100°C,

- presión dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, más preferiblemente entre 15 bar y 40 bar,

- puede añadirse hidrógeno controlando la masa molar de una manera conocida *per se*.

10 Opcionalmente, se hace funcionar un reactor de prepolimerización aguas arriba del primer reactor de polimerización PR1.

Preferiblemente, se usa una composición de catalizador que comprende un catalizador de sitio único en al menos uno de los reactores de polimerización PR1 a PR3. En una realización preferida, se usa el mismo catalizador de sitio único en todos los reactores de polimerización PR1 a PR3.

15 Las composiciones de catalizador basadas en catalizadores de sitio único tales como compuestos de metaloceno se conocen generalmente por el experto.

La composición de catalizador puede soportarse sobre un portador o material de soporte externo tal como un óxido inorgánico (por ejemplo, un soporte de sílice de volumen de poro y/o área superficial mediante BET suficientemente altos).

20 Alternativamente, puede preferirse usar una composición de catalizador que comprende partículas de catalizador sólidas que no contienen ningún material de soporte externo. Este tipo de composición de catalizador se describe por ejemplo en el documento WO 03/051934 y puede prepararse mediante una tecnología de solidificación en emulsión.

25 En una realización preferida, la composición de catalizador es un sistema de catalizador sólido (SCS) que tiene una porosidad medida según la norma ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g y/o un área superficial medida según la norma ASTM D 3663 inferior a 25 m²/g.

Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial inferior a 15 m²/g, todavía inferior a 10 m²/g y lo más preferido inferior a 5 m²/g, que es el límite de medición más bajo. El área superficial se mide según la norma ASTM D 3663 (N₂).

30 Alternativa o adicionalmente, se prefiere que el sistema de catalizador sólido (SCS) tenga una porosidad de menos de 1,30 ml/g y más preferiblemente menos de 1,00 ml/g. La porosidad se ha medido según la norma ASTM 4641 (N₂). En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado según la norma ASTM 4641 (N₂).

35 Además, el sistema de catalizador sólido (SCS) normalmente tiene un tamaño medio de partícula de no más de 500 µm, es decir preferiblemente en el intervalo de 2 a 500 µm, más preferiblemente de 5 a 200 µm. Se prefiere en particular que el tamaño medio de partícula sea menor de 80 µm, todavía más preferiblemente menor de 70 µm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 70 µm, o incluso de 10 a 60 µm

Tal como se estableció anteriormente, el metal de transición (M) es preferiblemente circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente circonio (Zr).

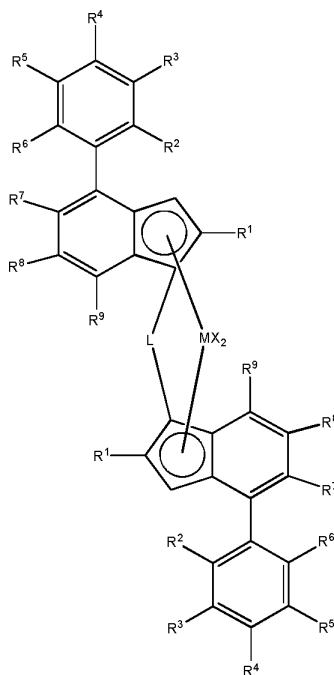
40 El término "ligando σ" se entiende en toda la descripción de manera conocida, es decir un grupo unido al metal a través de una unión sigma. Por tanto, los ligandos aniónicos "X" pueden ser independientemente halógeno o pueden seleccionarse del grupo que consiste en grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂ en el que R' es independientemente hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₂₀, alqueno de C₂ a C₂₀, alquino de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂, arilo de C₆ a C₂₀, arilalquilo de C₇ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilalqueno de C₈ a C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, en que el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En una realización preferida, los ligandos aniónicos "X" son idénticos y son o bien halógeno, como Cl, o bien metilo o bien bencilo.

45

Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl). El/los ligando(s) de tipo ciclopentadienilo sustituido pueden tener uno o más sustituyente(s) que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de C₁ a C₂₀, alquenilo de C₂ a C₂₀, alquinilo de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, como alquil de C₁ a C₂₀ – cicloalquilo de C₅ a C₂₀ sustituido, arilo de C₆ a C₂₀, cicloalquil de C₅ a C₂₀ - alquilo de C₁ a C₂₀ sustituido en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo de C₁ a C₂₀, arilaquilo de C₇ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo de C₆ a C₂₀, haloalquilo de C₁ a C₂₀, -SiR³₃, -SR³, -PR²₂ o -NR²₂, siendo cada R³ independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo de C₁ a C₂₀, alquenilo de C₂ a C₂₀, alquinilo de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂ o arilo de C₆ a C₂₀) o por ejemplo en el caso de -NR²₂, los dos sustituyentes R² pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en el que se unen.

Además, "R" de fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, siendo tales átomos independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), mediante lo cual cada uno de los átomos de puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como hidrocarbilo de C₁ a C₂₀, tri(alquilo de C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquil de C₁ a C₂₀)siloxilo y más preferiblemente "R" es un puente de átomos como por ejemplo -SiR³₃ 2-, en el que cada R³ es independientemente alquilo de C₁ a C₂₀, alquenilo de C₂ a C₂₀, alquinilo de C₂ a C₂₀, cicloalquilo de C₃ a C₁₂, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquil de C₁ a C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo-, o los dos R³ pueden formar parte de un sistema de anillos que incluye el átomo de Si puente.

En una realización preferida, el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



20 en la que

M es circonio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente circonio (Zr),

X son ligandos con una unión σ al metal "M", preferiblemente aquellos tal como se definió anteriormente para la fórmula (I), preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), prefiriéndose especialmente el primero,

25 R¹ son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, y arilaquilo de C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales a o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son hidrocarbilo de C₁ a C₁₀ lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí, preferiblemente iguales, y son alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado,

30 R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ insaturado lineal, alquilo C₁-C₂₀ saturado ramificado, alquilo C₁-C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, que contienen

opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son hidrocarbilo de C₁ a C₁₀ lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes entre sí y son alquilo de C₁ a C₆ lineal o ramificado,

5 R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilaquilo de C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂,

en los que

10 R¹⁰ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, arilaquilo de C₇ a C₂₀ y arilaquilo de C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),y/o

15 formando parte opcionalmente R⁷ y R⁸ de un sistema de anillos de carbono de C₄ a C₂₀ junto con los carbonos de indenilo a los que se unen, preferiblemente un anillo C₅, pudiendo estar opcionalmente sustituido un átomo de carbono por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

20 R⁹ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀, arilaquilo de C₇ a C₂₀, OR¹⁰, y SR¹⁰, preferiblemente R⁹ son iguales o diferentes entre sí y son H o CH₃,

en los que

R¹⁰ se define como anteriormente,

L es un grupo bivalente que une mediante puente los dos ligandos de indenilo, siendo preferiblemente una unidad de C₂R¹¹₄ o una de SiR¹¹₂ o GeR¹¹₂,

25 en el que,

30 R¹¹ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado lineal, alquilo de C₁ a C₂₀ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₂₀ insaturado ramificado, cicloalquilo de C₃ a C₂₀, arilo de C₆ a C₂₀, alquilarilo de C₇ a C₂₀ o arilaquilo de C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente Si(CH₃)₂, SiCH₂C₆H₁₁ o SiPh₂,

en el que C₆H₁₁ es ciclohexilo.

Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (II) es simétrico en C₂ o pseudosimétrico en C₂. Con respecto a la definición de simetría, se hace referencia a Resconi *et al.* Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, n.º 4 1263 y las referencias citadas en el presente documento.

35 Preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C₁ a C₁₀ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₁₀ insaturado lineal, alquilo de C₁ a C₁₀ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₁₀ insaturado ramificado y arilaquilo de C₇ a C₁₂. Incluso más preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C₁ a C₆ saturado lineal, alquilo de C₁ a C₆ insaturado lineal, alquilo de C₁ a C₆ saturado ramificado, alquilo de C₁ a C₆ insaturado ramificado y arilaquilo de C₇ a C₁₀. Aun más preferiblemente, los residuos R¹ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en hidrocarbilo de C₁ a C₄ lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

45 Preferiblemente, los residuos R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí y son alquilo de C₁ a C₄ saturado lineal o alquilo de C₁ a C₄ saturado ramificado. Incluso más preferiblemente, los residuos R² a R⁶ son iguales o diferentes entre sí, más preferiblemente iguales, y se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, iso-propilo y terc-butilo.

Preferiblemente, R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de hidrógeno y metilo, o forman parte de un anillo de 5-metileno que incluye los dos carbonos en anillo de indenilo al que se unen. En otra realización

preferida, R⁷ se selecciona de OCH₃ y OC₂H₅, y R⁸ es terc-butilo.

En una realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodiil-bis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)circonio.

5 En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)circonio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butilindenil)circonio. Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador que comprende un elemento del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo el cocatalizador comprende un compuesto de Al.

10 Ejemplos de tal cocatalizador son compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de aluminoxano.

Cotatalizadores particularmente preferidos son los aluminoxanos, en particular los alquil de C₁ a C₁₀-aluminoxanos, lo más particularmente metilaluminoxano (MAO).

15 Preferiblemente, el compuesto de organocirconio de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) del sistema de catalizador sólido (SCS) representan al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso, incluso de manera adicionalmente preferible al menos el 95% en peso del sistema de catalizador sólido. Por tanto, se aprecia que el sistema de catalizador sólido se caracteriza por el hecho de que está autosoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂ ni material polimérico poroso, que en cualquier caso se usa comúnmente en sistemas de catalizadores heterogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre un material portador o de soporte externo. Como consecuencia de esto, el sistema de catalizador sólido (SCS) está autosoportado y tiene un área superficial bastante baja.

20

25 El experto conoce comúnmente procedimientos de moldeo apropiados para preparar el artículo moldeado de la presente invención. Preferiblemente, el artículo moldeado se prepara mediante moldeo por inyección, moldeo por inyección-soplado, moldeo por inyección-estirado-soplado, moldeo por inyección de paredes delgadas, moldeo por inyección a alta velocidad, o cualquier combinación de los mismos.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno descrita anteriormente para mejorar el blanqueamiento por tensión, en particular de un artículo moldeado (por ejemplo artículo moldeado por inyección).

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos.

30 Ejemplos

I. Métodos de medición

Si no se indica de otro modo, los parámetros mencionados en la presente solicitud se miden mediante los métodos explicados resumidamente a continuación.

1. Contenido en comonomero mediante espectroscopía de RMN

35 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar la tacticidad, la regio-regularidad y el contenido en comonomero de los polímeros

40 Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en estado fundido usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda con rotación de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado para ¹³C a 180°C usando gas nitrógeno para todas las unidades neumáticas. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de circonia de 7 mm de diámetro exterior y se hicieron girar a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la necesidad de alta sensibilidad para la identificación rápida y la cuantificación precisa. Se empleó excitación de un solo pulso convencional utilizando el NOE con retardo corto de nuevo ciclo y el esquema de desacoplamiento de RS-HEPT. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

45 Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos tienen como referencia interna la pñtada isotáctica de metilo (mmmm) a 21,85 ppm. Se observaron señales características correspondientes a regio-defectos.

Se cuantificó la distribución de la tacticidad a través de la integración de la región metilo entre 23,6-19,7 ppm que corrige cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés.

5 Específicamente, se corrigió la influencia de los regio-defectos y el comonomero sobre la cuantificación de la distribución de la tacticidad restando el regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad a nivel de tríada y se notificó como el porcentaje de secuencias de tríada isotáctica (mm) con respecto a todas las secuencias de tríada:

Secuencias de tríada isotáctica (mm) con respecto a todas las secuencias de tríada:

$$[\text{mm}] \% = 100 * (\text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}))$$

10 donde mr representa la suma de las secuencias de tríada reversibles mr y rm.

La presencia de regio-defectos eritro 2,1 se indicó por la presencia de los dos sitios de metilo en 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos.

15 Se cuantificó la cantidad de regio-defectos eritro 2,1 usando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos en 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

Se cuantificó la cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 basándose en la región metilo con corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

20
$$P_{12} = I_{\text{CH}_3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma del propeno con inserción primaria (1,2) y el resto de los regio-defectos presentes:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

Se cuantificó el porcentaje en moles de regio-defectos eritro 2,1 con respecto a todo propeno:

25
$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de alfa-olefina C₅₋₁₂. Se cuantificó la cantidad de alfa-olefina C₅₋₁₂ aislada incorporada en secuencias PPC₅₋₁₂PP usando la integral de los sitios correspondientes que representa el número de sitios de notificación por comonomero.

30 Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en secuencias PPHPP usando la integral de los sitios αB4 en 44,1 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$H = I[\alpha B4] / 2$$

No observándose sitios indicativos de incorporación consecutiva, se calculó el contenido total en comonomeros de 1-hexeno basándose únicamente en esta cantidad:

$$H_{\text{total}} = H$$

35 Se cuantificó la cantidad de 1-octeno aislado incorporado en secuencias PPOPP usando la integral de los sitios αB6 en 44,0 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$O = I[\alpha B6] / 2$$

No observándose sitios indicativos de incorporación consecutiva, se calculó el contenido total en comonomeros de 1-octeno basándose únicamente en esta cantidad:

ES 2 601 456 T3

$$O_{\text{total}} = O$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno. Se cuantificó la cantidad de etileno aislado incorporado en secuencias PPEPP usando la integral de los sitios Say en 37,8 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$5 \quad E = I[S\alpha\gamma] / 2$$

Se cuantificó la cantidad de etileno incorporada consecutivamente en secuencias PPEPP usando la integral del sitio S $\beta\delta$ en 26,9 ppm que representa el número de sitios de notificación por comonomero:

$$EE = IS\beta\delta$$

10 Se cuantificaron los sitios indicativos de tipos adicionales de incorporación de etileno, por ejemplo PPEPEPP y PPEEPP, a partir de señales características como EPE y EEE y se representaron de una manera similar a las secuencias PPEPP. Se calculó el contenido en comonomero de etileno total basándose en la suma de etileno aislado, consecutivo e incorporado de manera no consecutiva:

$$E_{\text{total}} = E + EE + EPE + EEE$$

La fracción molar total de comonomero en el polímero se calculó:

$$15 \quad f_E = (E_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + P_{\text{total}} + C_{5-12}; \text{total}))$$

$$f_{C5-12} = (E_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + P_{\text{total}} + C_{5-12}; \text{total}))$$

La incorporación de comonomero en porcentaje molar en el polímero se calculó a partir de la fracción molar según:

$$[C_{5-12}] \% \text{ en moles} = 100 * f_{C5-12}$$

$$[E] \% \text{ en moles} = 100 * f_E$$

20 Se calculó la incorporación en porcentaje en peso de 1-hexeno y etileno en el polímero a partir de la fracción molar según:

$$[H] \% \text{ en peso} = 100 * (f_H * 84,16) / ((f_E * 28,05) + (f_H * 84,16) + ((1-(f_E+f_H)) * 42,08))$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * (f_E * 28,05) / ((f_E * 28,05) + (f_H * 84,16) + ((1-(f_E+f_H)) * 42,08))$$

25 Se calculó la incorporación en porcentaje en peso de 1-octeno y etileno en el polímero a partir de la fracción molar según:

$$[O] \% \text{ en peso} = 100 * (f_O * 112,21) / ((f_E * 28,05) + (f_O * 112,21) + ((1-(f_E+f_O)) * 42,08))$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * (f_E * 28,05) / ((f_E * 28,05) + (f_O * 112,21) + ((1-(f_E+f_O)) * 42,08))$$

2. Cantidad de componentes solubles en xileno (XS,% en peso)

30 Se determinó la cantidad de componentes solubles en xileno a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005.

3. MFR (230°C, 2,16 kg)

Se midió la velocidad de flujo del fundido MFR (230°C, 2,16 kg) según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

4. Temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (ΔH_m), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (ΔH_c):

35 Se midieron con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un dispositivo Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realiza según la norma ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y la entalpía

de fusión se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

5. Turbidez y claridad

5 La turbidez se determinó según la norma ASTM D 1003-00 en placas de 60x60x2 mm³ moldeadas por inyección en línea con la norma EN ISO 1873-2 usando una temperatura de fusión de 200°C.

6. Módulo de tracción

Se midió el esfuerzo de tracción a la rotura según la norma ISO 527-2 (velocidad de cruceta = 1 mm/min; 23°C) usando muestras moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso de perro, 4 mm de grosor).

10 7. Ensayo de impacto de Charpy:

Se midió la resistencia a impactos con entalla de Charpy (Charpy NIS) según la norma ISO 179 1 eA a 23°C, usando como muestras de ensayo barras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³mm³ preparadas según la norma ISO 294-1:1996

8. Viscosidad intrínseca

15 Se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

9. Cálculo del contenido en comonomero, componentes solubles en xileno XS y MFR (2,16 kg, 230°C) de las fracciones de polímero de propileno individuales P2 y P3, respectivamente

Cálculo del contenido en comonomero de la fracción de polímero de propileno P2:

$$\frac{C(P1 + P2) - w(P1)x C(P1)}{w(P2)} = C(P2) \quad (I)$$

20 en la que

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,

w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,

25 C(P1) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1,

C(P1+P2) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,

C(P2) es el contenido en comonomero calculado [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2.

30 Cálculo de la cantidad de componentes solubles en xileno XS de la fracción de polímero de propileno P2:

$$\frac{XS(P1 + P2) - w(P1)x XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2) \quad (II)$$

en la que

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,

35 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,

- XS(P1) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1,
- XS(P1+P2) es la cantidad de componentes solubles en xileno XS [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- 5 XS(P2) es la cantidad calculada de componentes solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2.

Cálculo de velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la fracción de polímero de propileno P2:

$$MFR(P2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P1+P2)) - w(P1) \times \log(MFR(P1))}{w(P2)} \right]} \quad (III)$$

en la que

- 10 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P1 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- 15 MFR(P1) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la fracción de polímero de propileno P1,
- MFR(P1+P2) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- MFR(P2) es la velocidad calculada de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la fracción de polímero de propileno P2.

20 Cálculo de contenido en comonomero de la fracción de polímero de propileno P3:

$$\frac{C(P1 + P2 + P3) - w(P1 + P2) \times C(P1 + P2)}{w(P3)} = C(P3) \quad (IV)$$

en la que

- w(P1+P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la cantidad de fracciones de polímero de propileno P1 y P2 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3,
- 25 w(P3) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P3 en la combinación de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3,
- C(P1+P2) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1 y P2,
- 30 C(P1+P2+P3) es el contenido en comonomero [en % en peso] de la combinación de fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3,
- C(P3) es el contenido calculado en comonomero [en % en peso] de la fracción de polímero de propileno P3.

10. Blanqueamiento por tensión

- 35 El blanqueamiento por tensión se determina mediante el método según Altendorfer y Frank, (Kunststoffe 70 (1980), páginas 98-101). En este contexto, se llevó a cabo un ensayo de tracción a 23°C y a una velocidad de ensayo de 5 mm/min con una muestra modificada moldeada por inyección F3/4 según la norma DIN 53455/1981 donde la anchura de la muestra se reduce a la mitad con dos entallas de canto redondas de desde 10 hasta 8 mm. La longitud fijada es de 110 mm y la longitud medida es de 50 mm. Entonces se determina el blanqueamiento de la muestra con un sensor óptico en la parte estrechada de la muestra. A partir de la fuerza resultante y del diagrama de

la intensidad de la luz frente a la elongación, puede determinarse la intensidad de blanqueamiento por tensión.

II. Preparación de muestras

Se prepararon muestras de polipropileno. El catalizador usado en el proceso de polimerización fue un catalizador de metalloceno tal como se describe en el ejemplo 10 del documento WO 2010/052263A1.

5 Las condiciones de reacción se resumen en la tabla 1:

Tabla 1: Condiciones de reacción

	Ejemplo	CE1	CE2	IE1	IE2
Bucle	Temperatura del reactor (°C)	70	75	70	70
	MFR2 (g/10 min)	4,7	4	3,0	4,3
	Contenido en C6 (% en peso)	1,3	0	1,8	1,7
	División bucle/(bucle+GPR1) %	47	44	45	49
	División con respecto a la combinación del reactor final (%)	41	-	30	38
GPR1	Temperatura del reactor (°C)	85	85	85	85
	MFR2 (g/10 min)	8,7	7,1	9,9	9,7
	Contenido en C6 (% en peso)	4,9	3,4	4,4	4,9
	Contenido en C6 calculado en la fracción de GPR, (% en peso)	8,1	-	6,5	8,0
	División GPR1/(bucle+GPR1) %	53	56	55	51
	División con respecto a la combinación del reactor final (%)	47	-	36	39
GPR2	Temperatura del reactor (°C)	80	80	80	80
	Razón de alimentación C2/C3 GPR2 (kg/kg)	0	0	0,3	0,3
	División %	12		34	23

Las propiedades de las composiciones de polipropileno preparadas se resumen en la tabla 2:

Tabla 2: Propiedades de PP

Ej.	CE1	CE2	IE1	IE2
MFR(2,16 kg/230°C) (g/10min)	7	8	15	15
C6 (% en peso - RMN)	3,5	3,3	3,4	4,2
C2 (% en peso - RMN)	0	0	3,3	2,
1 C6 (% en moles-RMN)	1,9	1,6	1,7	2,2
C2 (% en moles - calc.)	0	0	4,9	3,1
Comonomero total (% en moles)	1,9	1,6	6,6	5,3
C6 en XS (% en peso-RMN)	nm	nm	1,1	1,4
C2 en XS (% en peso-RMN)	0	0	9,6	9,1
XS (% en peso)	0,97	1,7	34,1	22,9
Módulo de tracción (MPa)	1108	950	477	572
Resistencia a impactos con entalla (NIS) a 23°C (KJ/m ²)	4,4	nm	80,2	22
Turbidez (%)	80,8	76,5	62,7	71,2
Claridad (%)	90,2	89,1	96	96,9
Tm(°C)	140	147	135	134

10 Tal como se muestra mediante los datos de la tabla 2, las muestras de la presente invención tienen un balance mejorado de baja turbidez y alta blandura y resistencia a impactos/tenacidad.

Se sometieron muestras moldeadas por inyección de CE1, CE2, IE1 y IE2 a mediciones de blanqueamiento por tensión. Los resultados se muestran a continuación en las tablas 3 a 6.

ES 2 601 456 T3

Tabla 3: Intensidad de blanqueamiento por tensión (SW) de CE1

Energía [Nm]	Fuerza [N]	Elongación [%]	Distancia [mm]	Intensidad de SW
1,3840	660,1	4,19	2,79	3,00
1,3127	654,9	4,05	2,70	3,00
1,3376	657,3	4,09	2,73	3,00
1,3270	659,2	4,08	2,72	3,00
1,3610	660,7	4,13	2,77	3,00

Tabla 4: Intensidad de blanqueamiento por tensión (SW) de CE2

Energía [Nm]	Fuerza [N]	Elongación [%]	Distancia [mm]	Intensidad de SW
1,5324	713,2	4,30	2,869	4,00
1,3443	715,5	3,86	2,575	4,00
1,4075	701,2	4,06	2,710	3,00
1,3717	707,3	3,95	2,633	3,00
1,3845	687,5	4,04	2,693	3,00

Tabla 5: Intensidad de blanqueamiento por tensión (SW) de IE1

Energía [Nm]	Fuerza [N]	Elongación [%]	Distancia [mm]	Intensidad de SW
-	-	23,44	15,63	0
-	-	11,23	7,48	0

Tabla 6: Intensidad de blanqueamiento por tensión (SW) IE2

Energía [Nm]	Fuerza [N]	Elongación [%]	Distancia [mm]	Intensidad de SW
0,0260	123,1	0,59	0,396	0
2,1536	346,5	9,95	6,634	0
-	-	9,16	6,106	0

- 5 Los datos de las tablas 5 y 6 demuestran claramente que el blanqueamiento por tensión se suprime más o menos completamente en las muestras según la presente invención.

La figura 1 muestra un cambio de transición dúctil-frágil a temperaturas inferiores en las muestras IE1 y IE2 (si se comparan con CE1 y CE2), mejorando de ese modo las propiedades frente a impactos.

- 10 Tal como se demuestra por los datos facilitados anteriormente, las muestras de la presente invención tienen un balance mejorado de baja turbidez y alta blandura y resistencia a impactos/tenacidad (véase la tabla 2), mientras que simultáneamente se suprime más o menos completamente el blanqueamiento por tensión (véanse las tablas 5 y 6).

REIVINDICACIONES

5 1. Artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno, en el que la composición de polipropileno comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 0,5% en peso hasta el 35% en peso, y de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de desde el 1,0% en moles hasta el 3,0% en moles, en el que la composición de polipropileno tiene una cantidad de componentes solubles en xileno XS de desde el 20% en peso hasta el 39% en peso, y los componentes solubles en xileno tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso.

2. Artículo moldeado según la reivindicación 1, en el que la al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ se selecciona de 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier mezcla de los mismos.

10 3. Artículo moldeado según la reivindicación 1 ó 2, en el que se satisface la siguiente reacción:

$$[C2(XS) \times XS/100] / C2(\text{total}) \geq 0,9$$

en la que

C2(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los componentes solubles en xileno,

15 XS es la cantidad en % en peso de componentes solubles en xileno de la composición de polipropileno,

C2(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en la composición de polipropileno.

20 4. Artículo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes solubles en xileno de la composición de polímero contienen una cantidad de unidades de comonomero que se derivan de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ de desde el 0,01% en moles hasta el 2,0% en moles, más preferiblemente desde el 0,05% en moles hasta el 1,0% en moles.

5. Artículo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂, en la composición de polipropileno es de desde el 1,7% en moles hasta el 33% en moles.

25 6. Artículo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, que tiene un módulo de tracción de menos de 700 MPa.

7. Artículo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polipropileno es una combinación, preferiblemente una combinación en reactor, que comprende las siguientes fracciones de polímero de propileno P1, P2 y P3:

30 (P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de menos del 1,0% en moles,

(P2) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de al menos una alfa-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de desde el 2,0% en moles hasta el 7,0% en moles, y

35 (P3) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de desde el 4,0% en peso hasta el 70% en peso.

8. Artículo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo moldeado es un artículo moldeado por inyección.

9. Artículo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, que tiene una intensidad de blanqueamiento por tensión, determinada mediante el método tal como se define en la descripción, de menos de 3,0.

40

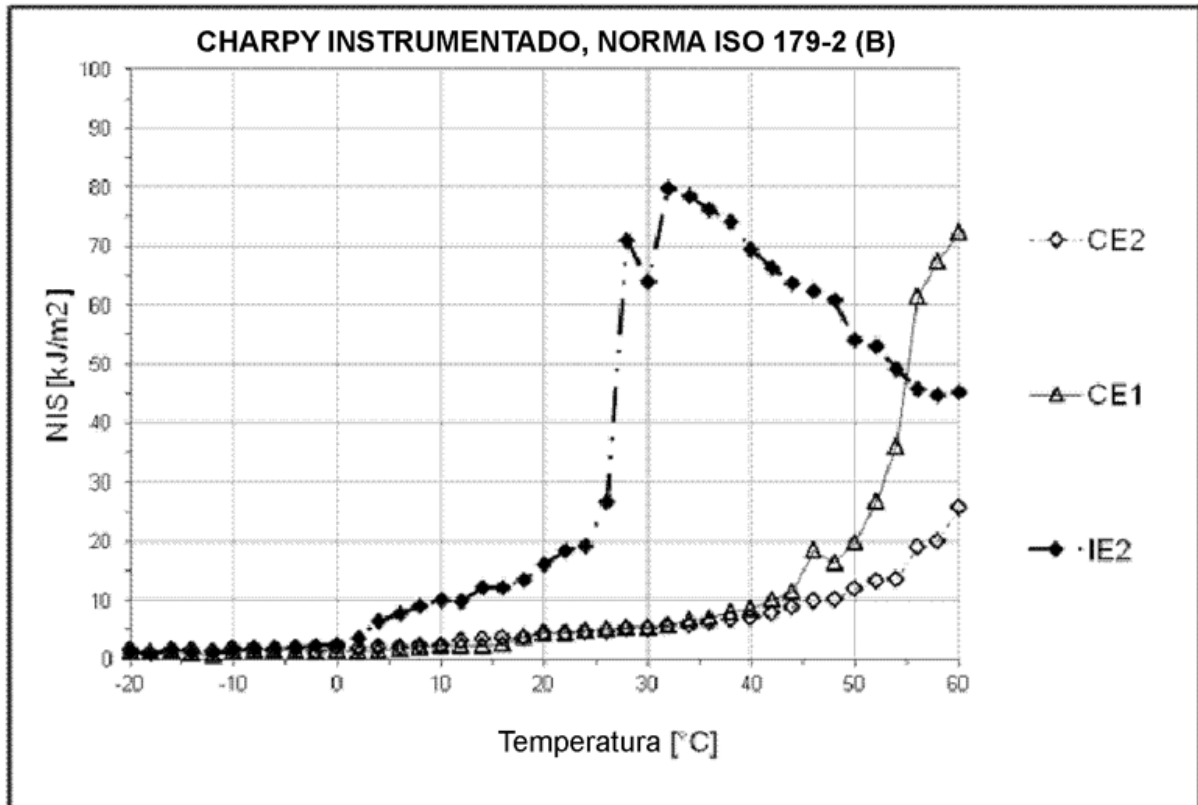


Figura 1