

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 140**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2011** **E 11001637 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016** **EP 2492310**

54 Título: **Composición de poliolefina heterofásica que tiene mejor fluidez y resistencia al impacto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.04.2017**

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

72 Inventor/es:  
**KNALL, ASTRID-CAROLINE y**  
**SANDHOLZER, MARTINA**

74 Agente/Representante:  
**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 610 140 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**

Composición de poliolefina heterofásica que tiene mejor fluidez y resistencia al impacto

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina heterofásica que comprende una matriz que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno y una fase de copolímero de alfa-olefina elastomérica dispersada dentro de la matriz, que tiene mejor fluidez y resistencia al impacto, y también un excelente equilibrio impacto/rigidez y una cantidad baja de una fracción extraíble en hexano. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de dicha composición de poliolefina heterofásica, a artículos producidos a partir de la misma y a utilizaciones de la composición de poliolefina heterofásica.

10 Existe una tendencia creciente en la industria del envasado de alimentos a utilizar envases de plástico para alimentos. Los envases típicos para alimentos, tales como bolsas, tienen una estructura de múltiples capas, como mínimo con una capa que comprende poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno, adhesivos y capas de barrera y externas. Se desea que el material de poliolefina imparta rigidez así como una alta resistencia al impacto al material de envasado final. Además, los polímeros deben cumplir los requisitos legales sobre normas de seguridad, por ejemplo, los reglamentos de la FDA en términos de la cantidad de hexano soluble.

15 La misma tendencia, es decir, una utilización incrementada de materiales poliolefínicos, se observa en la industria de los envases médicos también. Una vez más, el polímero debe impartir rigidez suficiente, así como una elevada resistencia al impacto al material de envasado final.

20 Se sabe que la resistencia al impacto del polipropileno se puede mejorar mediante dispersión de una fase de caucho dentro de la matriz polimérica, obteniendo de ese modo una composición de polipropileno heterofásico. Dicho material también se denomina "polipropileno modificado por impacto".

25 El documento WO 2009/129873 A1 da a conocer un copolímero de polipropileno heterofásico de alta pureza que muestra alta pureza, un contenido reducido de compuestos volátiles, empañamiento reducido y niveles reducidos de sustancias solubles en hexano, en el que el copolímero de polipropileno heterofásico se puede obtener mediante un procedimiento de polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador específico de la polimerización de Ziegler-Natta.

30 El documento EP 2 072 546 A1 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico con una alta resistencia al impacto, útil para formar artículos mediante, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por extrusión y soplado, moldeo por soplado y estirado por inyección o extrusión de película fundida.

35 El documento EP 2 154 195 A1 se refiere a una composición polimérica heterofásica que tiene una alta resistencia de sellado después de haber sufrido un tratamiento de esterilización, al tiempo que mantiene de forma simultánea una resistencia al impacto de alto nivel. Esto se consigue utilizando una etapa de modificación reactiva.

40 Las composiciones de polipropileno heterofásico para aplicaciones de moldeo deben presentar una fluidez buena, un buen equilibrio impacto/rigidez y un nivel bajo de extraíbles en hexano. Se sabe que el aumento de la fluidez (por ejemplo, mediante tratamiento con peróxido después del reactor, que también se denomina viscorreducción) normalmente se traduce en un incremento de extraíbles en hexano y una disminución de la rigidez debido a la degradación oxidativa de la matriz de polipropileno. Especialmente en el caso de polipropilenos heterofásicos que tienen una fase de elastómero rico en propileno, el tratamiento con peróxido también afecta a la resistencia al impacto de una manera negativa por la degradación de las cadenas poliméricas en la fase elastomérica.

45 Para ciertas aplicaciones, tales como, por ejemplo, películas de embalaje o de recubrimiento, es necesario que las composiciones de polipropileno heterofásico también combinen una rigidez alta, una fluidez alta y un impacto excelente a temperaturas bajas. Esta combinación de propiedades es difícil de lograr, dado que una fluidez alta requiere partículas elastoméricas pequeñas con el fin de evitar defectos del flujo, pero las partículas pequeñas son perjudiciales para la resistencia al impacto a baja temperatura, dado que el mecanismo de deformación dominante a temperaturas bajas produce grietas. Una solución para superar este problema es adaptar la viscosidad a la fase elastomérica y de la matriz del polímero heterofásico, que requiere que la fase elastomérica tenga un peso molecular suficientemente bajo (viscosidad intrínseca, VI, baja). Sin embargo, la resistencia al impacto de un material de este tipo a temperaturas bajas será bastante baja, debido a las partículas todavía pequeñas formadas por una fase elastomérica que tiene una viscosidad intrínseca (VI) baja.

50 Si la fase elastomérica contiene partículas más grandes, las propiedades de procesamiento se reducen, especialmente en los polipropilenos heterofásicos que tienen un peso molecular relativamente bajo de la fase de matriz continua, dado que la relación entre la viscosidad de la fase elastomérica dispersa y la fase de matriz será mucho mayor que 1.

55 En la presente invención, la expresión "partículas grandes" o "partículas relativamente grandes" abarca, preferentemente, partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en peso (o mediana del tamaño de

partícula,  $d_{50}$ ) de 0,8  $\mu\text{m}$  o más. Las partículas por debajo de este límite se abordan en el presente documento como "partículas pequeñas" o "partículas relativamente pequeñas".

El documento EP 1 607 440 A1 se refiere a composiciones de polipropileno modificadas, especialmente para aplicaciones de automóviles en exteriores, que comprenden un copolímero de propileno heterofásico, otro copolímero elastomérico y una carga inorgánica. La composición modificada tiene propiedades mejoradas, en las que se conservan resistencia al impacto, la rigidez y la elasticidad y se incrementa la estabilidad superficial. Esto se consigue mediante el tratamiento de la composición de polímero de propileno heterofásico con peróxidos orgánicos específicos.

El documento EP 1 211 289 A1 da a conocer composiciones de poliolefina con una resistencia al impacto mejorada y con propiedades ópticas mejoradas útiles para aplicaciones de envasado, que comprenden a) el 85 – 98% en peso según el peso total de la composición de un copolímero de propileno heterofásico/alfa-olefina que comprende un polímero o copolímero de propileno y una alfa-olefina con el 0–15 % molar de la alfa-olefina como polímero de matriz y un copolímero de caucho de propileno/alfa-olefina que comprende el 20 –80% molar de la alfa-olefina y b) el 15-2% en peso según el peso total de la composición de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno/alfa-olefina, teniendo el copolímero de alfa-olefina en el copolímero de etileno 4-10 átomos de carbono, teniendo el homopolímero o copolímero de etileno una densidad menor de 0,925  $\text{g}/\text{m}^3$ .

El documento EP 2 182 030 A1 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico que tiene una temperatura de transición frágil/dúctil baja y buena capacidad de procesamiento, así como una pureza elevada en términos de cantidades bajas de sustancias solubles en hexano, composición que comprende una matriz de polipropileno (M) y un copolímero elastomérico (E) dispersos en la matriz (M), en la que el copolímero elastomérico (E) comprende unidades derivadas de propileno y etileno y/o alfa-olefina  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{20}$  y en la que, además,  $M_z/M_w$  de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico es superior a 2,6, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) de la composición de polipropileno heterofásico está por encima de 2,1  $\text{dl}/\text{g}$  medida de acuerdo con la norma ISO 1628-1 (a 135°C en decalina) y/o el  $\text{MFR}_2$  (230°C) de la composición de polipropileno heterofásico medido de acuerdo con la norma ISO 1133 es superior a 25  $\text{g}/10$  min.

El documento EP 2 226 337 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de copolímeros aleatorios de polipropileno que contienen del 2,5 al 5,0% en peso de etileno como comonomero y que tienen un  $\text{MFR}_2$  de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga) de 25  $\text{g}/10$  min a 100  $\text{g}/10$  min y un contenido de solubles en hexano, determinado de acuerdo con la CFR 21 § 177,1520 de la FDA por debajo del 5,0% en peso con una fluidez elevada, bajos niveles de olor y sabor y rigidez aumentada, que son adecuados para aplicaciones de moldeo por inyección, preferentemente para envases de paredes finas. El procedimiento comprende la etapa de polimerizar propileno y etileno en presencia de un sistema de catalizador que comprende (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol inferior y un éster ftálico como donante interno y (ii) un cocatalizador organometálico y (iii) un donante externo representado por  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}^1\text{R}^2)$  o  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)(\text{ciclohexilo})$ , en el que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Todavía existe la necesidad de composiciones de polímero de propileno mejoradas que son adecuadas para aplicaciones de moldeo, tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado o termoconformado, en las que se requiere que las composiciones tengan una excelente capacidad de procesamiento, alta resistencia al impacto, especialmente a temperaturas bajas, excelente equilibrio impacto/rigidez y un contenido de extraíbles de hexano bajo. Dichas composiciones poliméricas de propileno se producen, deseablemente, mediante un procedimiento relativamente sencillo y económico. Existe especialmente la necesidad de composiciones de polímero de propileno que son adecuadas para aplicaciones de moldeo.

La presente invención se basa en el hallazgo de que el objetivo anterior se puede lograr mediante una composición de poliolefina heterofásica, que comprende una matriz que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno y una fase de etileno elastomérico/alfa-olefina dispersa en la matriz, comprendiendo la composición de poliolefina heterofásica que comprende unidades de monómero derivadas de un compuesto de dieno oligomérico y que tiene una fracción de extraíbles de hexano en una cantidad de no más del 10% en peso medida en hojas moldeadas por compresión a 50°C y 30 minutos, y un  $\text{MFR}_2$  (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de 8 a 80  $\text{g}/10$  min.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de la composición de polímero de propileno heterofásico anterior, que comprende las etapas de:

- (i) proporcionar una composición de polímero de propileno heterofásico intermedia no modificada que comprende una matriz que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno y una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina dispersa en la matriz,
- (ii) premezclar una composición maestra de peróxido, una composición maestra de dieno oligomérico con la composición de polímero de propileno heterofásico intermedia no modificada de la etapa (i) para formar un material premezclado; y

(iii) mezclar en estado fundido el material premezclado de la etapa (ii) en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del cilindro en el intervalo de 180 a 300°C.

5 La expresión "composición de poliolefina heterofásica" utilizada en el presente documento indica composiciones que consisten en una resina de matriz polimérica de olefina y un polímero de olefina elastomérica dispersa en dicha resina de matriz.

10 La expresión "composición de poliolefina heterofásica intermedia" significa una composición de poliolefina heterofásica que se obtiene mediante una reacción de polimerización y que, posteriormente, se someterá a una etapa de procesamiento posterior al reactor tal como se explica en la presente invención.

"Catalizador" indica el compuesto organometálico que contiene el centro de reacción de la polimerización.

15 "Sistema de catalizador" denota la mezcla del catalizador, el cocatalizador opcional y el soporte opcional.

"Viscorreducción" indica someter una resina polimérica a tratamientos de peróxido en ausencia de una molécula bifuncionalmente insaturada, tal como un dieno.

20 En la presente invención, el término "matriz" debe interpretarse en su significado comúnmente aceptado, es decir, se refiere a una fase continua (en la presente invención una fase polimérica continua) en la que se pueden dispersar partículas aisladas o discretas, tales como partículas de caucho. El homopolímero o copolímero de propileno está presente en una cantidad tal a fin de formar una fase continua que puede actuar como una matriz.

25 La fase de matriz puede estar hecha del homopolímero y/o copolímero de propileno solamente, pero también puede comprender polímeros adicionales, en particular polímeros que se pueden mezclar homogéneamente con homopolímero o copolímero de propileno y juntos forman una fase continua que puede actuar como una matriz. En una realización preferente, como mínimo, el 80% en peso de la matriz, más preferentemente, como mínimo, el 90% en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 95% en peso de la matriz está hecho de homopolímero y/o copolímero de propileno. La matriz puede consistir incluso en el homopolímero y/o copolímero de propileno.

30 Preferentemente, el homopolímero y/o copolímero de propileno que constituye la matriz tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 25 a 300 g/10 min, más preferentemente, dentro del intervalo de 35 a 200 g/10 min, e incluso más preferentemente dentro del intervalo de 40 a 150 g/10 min.

35 Preferentemente, el homopolímero o copolímero de propileno que constituye la matriz se produce con un catalizador de Ziegler-Natta.

40 De acuerdo con una realización, el polipropileno que constituye la matriz tiene una distribución de pesos moleculares (MWD) bastante amplia, más preferentemente, el polipropileno es multimodal, incluso más preferentemente, bimodal. "Multimodal" o "distribución multimodal" describe una distribución de probabilidad que tiene varios máximos relativos. En particular, la expresión "modalidad de un polímero" se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares (MWD), es decir, la aparición de la gráfica de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular. Si el polímero se produce en un proceso de etapas secuenciales, es decir, utilizando reactores acoplados en configuración en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tienen cada una su propia distribución de pesos moleculares, que pueden diferir considerablemente de uno a otro. La curva de distribución de pesos moleculares del polímero final resultante se puede considerar como superposición de curvas de distribución de pesos moleculares de las fracciones de polímero individuales que, en consecuencia, mostrarán máximos distintos, o al menos estarán característicamente ampliados en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Un polímero que muestra dicha curva de distribución de pesos moleculares se denomina bimodal o multimodal, respectivamente.

50 El polipropileno que constituye la matriz puede ser multimodal, por ejemplo bimodal. Si el polipropileno que constituye la matriz es multimodal (por ejemplo bimodal), tiene, preferentemente, una distribución de pesos moleculares (MWD) de 5 a 60, más preferentemente en el intervalo de 8 a 25. Sin embargo, también es posible utilizar un polipropileno monomodal. Si se utiliza, tiene, preferentemente, una MWD de 3 a 8, más preferentemente de 4 a 7.

60 El homopolímero o copolímero de propileno que constituye la matriz se pueden producir mediante una polimerización de proceso de una o varias etapas de propileno o propileno con alfa-olefina y/o etileno tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en solución o combinaciones de las mismas utilizando catalizadores convencionales. Un homopolímero o copolímero se pueden hacer en reactores de bucle o en una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa. Estos procesos son bien conocidos para los expertos en la técnica.

65 Además de la matriz de polipropileno definida anteriormente, la composición de polímero heterofásico de la presente invención comprende una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina dispersada en la matriz.

Tal como se utiliza en la presente invención, el término "elastomérico" corresponde al significado aceptado habitualmente y se refiere a un material polimérico similar al caucho de naturaleza más o menos amorfa.

5 El copolímero elastomérico se dispersa dentro de la matriz de polímero de propileno, es decir, no forma una fase continua, pero más bien está presente como zonas separadas distribuidas por todo el polipropileno que constituye la matriz.

10 Preferentemente, el etileno/alfa-olefina elastomérico es un caucho de etileno/propileno, que puede comprender, además, unidades de monómero de alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

15 En una realización preferente, la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina tiene una cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno del 30 al 65% en peso, preferentemente del 35 al 60 % en peso, más preferentemente del 36 al 58% en peso. La cantidad de unidades de comonómero que son etileno y/o alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> es del 35 al 70% en peso, preferentemente del 40 al 65% en peso, más preferentemente del 42 al 64% en peso.

20 Más preferentemente, la fase de caucho de etileno/alfa-olefina es un caucho de etileno/propileno, en el que la cantidad de unidades de comonómero derivadas de etileno está dentro de los intervalos anteriores.

25 Preferentemente, la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina está presente en una cantidad de, como mínimo, el 16% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 18% en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, el 20% en peso, basado en el peso de la composición del polímero heterofásico. Preferentemente, dicha fase de caucho está presente en una cantidad dentro del intervalo del 16% en peso al 45% en peso, más preferentemente del 18% en peso al 40% en peso, incluso más preferentemente del 20% en peso al 38% en peso, basado en el peso de la composición de polímero heterofásico.

30 En principio, la composición de polímero heterofásico puede comprender, adicionalmente, una o más fases de etileno/alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> elastoméricas (es decir, en total, dos o más fases de caucho de etileno /alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) en el que al menos una de estas fases de caucho puede tener menos del 60% en peso de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>.

35 Sin embargo, si es así, la cantidad total de unidades monoméricas derivadas de alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> en las fases de caucho dispersadas deberá estar todavía en un intervalo tal que dé lugar a una fracción extraíble en hexano de la composición polimérica heterofásica, que tiene una cantidad de no más del 10% en peso, preferentemente no más del 9,0% en peso, incluso más preferentemente de no más del 8,6% en peso, basado en el peso total de la composición de polímero de propileno heterofásico. El significado del parámetro "fracción extraíble en hexano" se discutirá más adelante con más detalle.

40 La composición de poliolefina heterofásica intermedia tiene un MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 kg) de 6 a 80 g/10 min. Preferentemente, la composición de poliolefina heterofásica intermedia tiene un MFR<sub>2</sub> (230°C, 2,16 kg) de 10 a 70 g/10 min o incluso más preferentemente de 15 a 60 g/10 min. El contenido de comonómero total de la composición de poliolefina heterofásica, siendo la suma de etileno y alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> presente en dicha composición, está en el intervalo del 5 al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 8 al 22% en peso, lo más preferentemente en el intervalo del 9 al 20% en peso.

45 La composición de poliolefina heterofásica intermedia se puede fraccionar en una parte soluble en xileno en frío (XCS), que comprende, en su mayoría, la fase elastomérica de etileno/alfa-olefina y una parte insoluble en xileno (XU), que comprende, principalmente, el homopolímero o copolímero de propileno cristalino que constituye la matriz. En este contexto, es preferente que la viscosidad intrínseca (VI) de la parte soluble en xileno en frío (XCS) del polímero sea mayor que la viscosidad intrínseca (VI) de la parte insoluble en xileno (XU) del polímero.

50 La cantidad relativa de la parte soluble en xileno en frío (XCS) en la composición heterofásica de poliolefina intermedia está, preferentemente, en el intervalo del 15 al 40% en peso, preferentemente en el intervalo del 18 al 38% en peso, más preferentemente en el intervalo del 20 al 36% en peso.

55 La cantidad de las unidades de comonómero, preferentemente unidades de etileno en la parte soluble en xileno en frío (XCS) está, preferentemente, en el intervalo del 35 al 70% en peso, más preferentemente del 38 al 67% en peso, y la cantidad de unidades de comonómero, preferentemente unidades de etileno en la parte insoluble en xileno (XU) es inferior al 3,0% en peso, preferentemente inferior al 1,5% en peso.

60 Se pueden añadir modificadores y aditivos a la composición de polipropileno según demande la ocasión. Preferentemente, los modificadores se seleccionan de poli-1-buteno y poli-4-metilpenteno-1. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizantes, lubricantes, agentes de nucleación, pigmentos y agentes espumantes. Estos modificadores y/o aditivos se pueden incluir durante el proceso de polimerización o después de la polimerización mediante mezclado en estado fundido. Sin embargo, es preferente que los modificadores no afecten negativamente

a las propiedades deseables de la composición, tal como se ha tratado anteriormente.

Si el polímero elastomérico se prepara por separado a partir del polipropileno que constituye la matriz, se puede mezclar posteriormente con el polímero de matriz mediante cualquier medio de mezcla convencional, por ejemplo, mezcla en estado fundido en un extrusor.

Como alternativa, la fase de etileno/ alfa-olefina elastomérica se puede preparar como una mezcla de reactor junto con el homopolímero y/o copolímero de propileno que constituye la matriz, por ejemplo, a partir de la producción del polímero de matriz en un reactor de bucle y, opcionalmente, un reactor de fase gaseosa, seguido de la transferencia del producto a uno o más reactores de fase gaseosa, en el que se polimeriza el polímero elastomérico.

Un catalizador adecuado para la polimerización de la composición de polímero de propileno heterofásico es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que es capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40-110°C y a una presión de 10 a 100 bares. Los catalizadores de Ziegler-Natta (especialmente, un sistema Ziegler-Natta de alto rendimiento que contiene Ti, Cl, Mg y Al) son catalizadores adecuados.

El catalizador para la producción de la composición de polímero de propileno heterofásico intermedio puede ser un catalizador de Ziegler-Natta. Si se utiliza un catalizador de Ziegler-Natta, puede ser, por ejemplo, un haluro inorgánico (por ejemplo,  $MgCl_2$ ) en soporte de catalizador de titanio, junto con un cocatalizador de alquilo de aluminio (por ejemplo, trietilaluminio). Los silanos, por ejemplo dicitlopentanodimetoxisilano (DCPDMS), ciclohexilmetilodimetoxisilano (CHMDMS) o dietilaminotrietoxisilano, pueden utilizarse como donantes externos. Tales sistemas de catalizadores se describen en el documento EP 0 491 566 A1 o en el documento EP 0 591 224 A1. Un catalizador de Ziegler Natta preferente es del tipo BCF20P (especificación de propiedad de Borealis AG) con dicitlopentanodimetoxisilano como donante externo (donante U), una relación Al/Ti (mol/mol) de 200 y una relación de Al/donador (mol/mol) de 20 o menos.

El sistema de catalizador para la preparación de la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención se describirá con detalle a continuación.

Preferentemente, la composición de polímero heterofásica se prepara mediante mezcla en reactor en un proceso de diversas etapas, que comprende al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa. Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "fase gaseosa-de bucle", como el desarrollado por Borealis A/S, Denmark (conocido como tecnología BORSTAR<sup>®</sup>) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315. Un proceso de fase gaseosa en suspensión adecuado es el proceso Spheripol<sup>®</sup> de Basell.

Preferentemente, una dispersión de la fase elastomérica dentro del polímero de la matriz se produce realizando una etapa de polimerización adicional en presencia de partículas de polímero de la matriz, por ejemplo, como una segunda etapa de polimerización de una polimerización de múltiples etapas. Preferentemente, la combinación de la matriz y el copolímero elastomérico se produce en una polimerización de múltiples etapas utilizando dos o más reactores de polimerización, más preferentemente, utilizando reactores de masa y de fase gaseosa (especialmente, reactores de fase gaseosa en lecho fluido) y, de forma especialmente, preferente, utilizando un reactor de bucle seguido de dos reactores de fase gaseosa o mediante un reactor de bucle y de fase gaseosa. En un procedimiento de este tipo, el sistema de catalizador usado puede variar entre etapas, pero es, preferentemente, el mismo para todas las etapas. Especialmente preferentemente, se utiliza un catalizador heterogéneo prepolimerizado.

Actualmente, de forma sorprendente, se ha descubierto que un proceso relativamente simple y barato puede utilizarse para preparar la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención, mediante el procesamiento de la composición de poliolefina heterofásica intermedia descrita anteriormente.

Por consiguiente, la presente invención se refiere además a un proceso para la producción de la composición de poliolefina heterofásica de acuerdo con la presente invención.

El proceso de acuerdo con la presente invención implica las etapas de:

- (i) proporcionar una composición de polímero de propileno heterofásico intermedia no modificada que tiene un  $MFR_2$  (230 °C, 2,16 kg) de 6 a 80 g/10 min, que comprende una matriz que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno y una fase elastomérica de etileno/alfa-olefina dispersa en la matriz,
- (ii) premezclar una composición maestra de peróxido y una composición maestra de dieno oligomérico con la composición de poliolefina heterofásica intermedia de la etapa (i) para formar un material premezclado; y
- (iii) mezclar en estado fundido el material premezclado de la etapa (ii) en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del cilindro en el intervalo de 180 a 300°C.

En el sentido de la presente invención "mezcla maestra" significa una premezcla concentrada de un polímero de propileno con un agente formador de radicales libres (peróxido) o un dieno oligomérico, respectivamente La

composición de la mezcla maestra de peróxido se proporciona en una concentración del 0,05 al 4,0% en peso, preferentemente del 0,10 al 3,0% en peso, incluso más preferentemente del 0,15 al 2,7% en peso, basado en el peso total de la composición de polímero de propileno y la composición de la mezcla maestra de dieno se proporciona en una concentración del 0,2 al 15% en peso, preferentemente del 0,3 al 12% en peso, incluso más preferentemente del 0,4 al 10% en peso, basado en el peso total de la composición de polímero de propileno.

El compuesto de peróxido puede estar contenido, preferentemente, en la composición de la mezcla maestra de peróxido en un intervalo del 5 al 50% en peso, basado en la composición total de la mezcla maestra. El dieno oligomérico puede estar contenido, preferentemente, en la composición de la mezcla maestra de dieno en un intervalo del 20 al 65% en peso, basado en la composición total de la mezcla maestra.

Según la presente invención, se descubrió que utilizando las composiciones de la mezcla madre anterior en lugar de añadir un componente de peróxido y un componente de dieno en forma pura al polvo de resina de polipropileno en una o más etapas de premezcla antes de la etapa de mezcla en estado fundido como se hace convencionalmente, se puede utilizar un equipo de proceso mucho más simple. Con las composiciones de la mezcla madre de la presente invención, cualquier extrusora de mezcla es útil y no hay necesidad de sorción específica y/o de equipo de dosificación, como se requiere cuando se añade el componente de peróxido y dieno en forma pura.

Es esencial que todo el proceso no implique reducción de la viscosidad, es decir, someter cualquier producto intermedio a tratamiento con peróxido en ausencia de un dieno, tal como butadieno.

Los dienos adecuados son dienos conjugados o no conjugados, dienos lineales o ramificados que contienen de 4 a 20 átomos de carbono. Los dienos preferentes incluyen isopreno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-heptadieno, 1,4 octadieno y butadieno. El dieno más preferente es butadieno, por ejemplo, 1,3-butadieno.

La composición de polímero de propileno heterofásico intermedia no modificada se mezcla previamente con la composición de la mezcla maestra de dieno y la composición de la mezcla maestra de peróxido en un dispositivo de mezcla en polvo, como un mezclador horizontal con agitador de paleta. La premezcla se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura del polvo de polímero de 25 a 80°C, de la forma más preferente en el intervalo de 30 a 75°C. El tiempo de residencia del polímero en la etapa de premezcla es, preferentemente, de 5 a 30 minutos, más preferentemente de 8 a 20 minutos.

De acuerdo con una realización preferente del procedimiento de la presente invención, la composición de la mezcla maestra de peróxido y la composición de la mezcla maestra de dieno se preparan, respectivamente, por la absorción del ingrediente activo (peróxido o dieno) sobre polipropileno granulado altamente poroso, que tiene, preferentemente, un contenido de vacíos en el intervalo del 50 al 90% y una densidad aparente en el intervalo de 40 a 350 kg/m<sup>3</sup>, determinado de conformidad con la norma ISO 60 resp. DIN 53466.

Los polímeros de propileno en los que se incorpora el peróxido o el compuesto de dieno oligomérico para formar la composición de la mezcla maestra respectiva es, preferentemente, un polímero de propileno espumado, más preferentemente un homopolímero de propileno espumado. Según realizaciones preferentes, una composición de la mezcla maestra de dieno oligomérico puede comprender del 40 al 60% en peso de un homopolímero espumado y del 60 al 40% en peso de polibutadieno, tal como ACCUREL<sup>®</sup> PA104 (proveedor: Membrana GmbH, DE). Una composición de la mezcla maestra de peróxido preferente puede ser TRIGONOX<sup>®</sup> BPIC 37,5PP-PD (proveedor: AKZO NOBEL Polymer Chemicals BV, NL) que consiste en el 37,5% en peso de peróxido (carbonato de terc-butilperoxiisopropilo), el 12,5% en peso de isododecano y el 50% en peso de polipropileno poroso.

A continuación, el material premezclado se mezcla en estado fundido a una temperatura del cilindro de 180 a 300°C, preferentemente en un dispositivo de mezcla en fusión continua, como una extrusora de tornillo, una extrusora de doble tornillo corrotatoria o una coamasadora.

La temperatura del cilindro está, preferentemente, en el intervalo de 170-280°C. Más preferentemente, un perfil de temperatura específica se mantiene a lo largo del tornillo del dispositivo de mezcla en estado fundido, que tiene una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la matriz, estando todas las temperaturas definidas como las temperaturas del cilindro y el cumplimiento de la siguiente relación: T1 < T3 < T2. La temperatura del barril T1 está, preferentemente, en el intervalo de 170-200°C. La temperatura del barril T2 (en la zona de amasado) está, preferentemente, en el intervalo de 220-280°C. La temperatura del barril T3 (en la zona de la matriz) está, preferentemente, en el intervalo de 190-220°C.

La velocidad del tornillo del dispositivo de mezcla en estado fundido se ajusta, preferentemente, a un intervalo de 150 a 800 rotaciones por minuto (rpm).

Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante puede granularse en un granulador bajo el agua o después de la solidificación de una o más hebras en un baño de agua en un granulador de

hebra.

La presente invención se refiere, además, a una composición de polímero de propileno heterofásica obtenible mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador de polimerización estereoespecífico, que comprende las etapas de:

(i) producir una composición de polímero de propileno heterofásica intermedia no modificada como se ha especificado anteriormente;

(ii) premezclar de una composición maestra de peróxido, una composición de la mezcla maestra de dieno oligomérico con dicha composición de polímero de propileno heterofásico intermedia no modificada de la etapa (i) para formar un material premezclado; y

(iii) mezclar en estado fundido el material premezclado de la etapa (ii) en un dispositivo de mezcla en estado fundido a una temperatura del cilindro en el intervalo de 180 a 300°C.

El dispositivo de mezcla en estado fundido incluye, preferentemente, una zona de alimentación, una zona de amasado y una zona de la matriz, mediante la cual se mantiene una temperatura del cilindro T1 inicial en la zona de alimentación, una temperatura del cilindro T2 se mantiene en la zona de amasado y una temperatura del cilindro T3 se mantiene en la zona de matriz. Preferentemente, la temperaturas del cilindro T1, T2 y T3 satisfacen la siguiente relación:  $T1 < T3 < T2$ .

Los peróxidos que se pueden descomponer térmicamente en las condiciones de calentamiento y fusión de la mezcla de polímero/peróxido y que cumplen el requisito de tener un tiempo de vida media  $t(1/2)$  a 110°C de más de 6 min y un tiempo de vida media  $t(1/2)$  a 150°C de más de 6 min son adecuados. Los siguientes peróxidos orgánicos son adecuados para el proceso anterior: peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, 1,4-di(terc-butilperoxicarbo)ciclohexano, peroxiisobutirato de terc-butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, peróxido de metilisobutilcetona, 2,2-di(4,4-di(terc-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, carbonato de terc-butilperoxi isopropilo, carbonato de terc-butilperoxi 2-etilhexilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo y mezclas de estos peróxidos orgánicos.

Como el dieno oligomérico, son apropiadas especies que pueden polimerizarse con la ayuda de radicales libres, tales como 1,3-butadieno, isopreno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-heptadieno, 1,4 octadieno y mezclas de estos dienos oligoméricos.

Los dienos pueden tener, preferentemente, un peso molecular  $M_n$  de no más de 10.000 g/mol, o no más de 5.000 g/mol o no más de 3.000 g/mol. Estos dienos se pueden sintetizar a partir de uno o más dienos de peso molecular bajo, tales como polibutadienos, especialmente cuando las diferentes microestructuras en la cadena polimérica, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilo están, predominantemente, en la configuración de 1,2-vinilo, o copolímeros de butadieno y estireno que tienen 1,2-vinilo en la cadena polimérica. El contenido de 1,2-vinilo en el dieno puede estar, preferentemente, en el intervalo del 30 al 60%, preferentemente del 35 al 55% o del 45 al 55%.

Incluso más preferentemente, la composición de polipropileno según la presente invención se puede obtener por premezcla en presencia del 0,05 al 4,0% en peso, preferentemente del 0,10 al 3,0% en peso, incluso más preferentemente del 0,15 al 2,7% en peso de una mezcla maestra de carbonato de terc-butilperoxi isopropilo (No. CAS 2372-21-6), tales como TRIGONOX<sup>®</sup> BPIC 37,5PP-PD (proveedor: AKZO NOBEL Polymer Chemicals BV, NL) que consiste en del 37,5% en peso de peróxido de (carbonato de terc-butilperoxiisopropilo), del 12,5% en peso de isododecano y del 50% en peso de polipropileno poroso y en presencia del 0,2 al 15% en peso, preferentemente del 0,3 al 12% en peso, incluso más preferentemente del 0,4 al 10% en peso de una composición de la mezcla maestra de dieno oligomérico que comprende típicamente del 40 al 60% en peso de un homopolímero espumado y del 60 al 40% en peso de polibutadieno, tal como ACCUREL<sup>®</sup> PA104 (proveedor: Membrana GmbH, DE).

Se debe entender que la adición del dieno y el peróxido se puede lograr a la vez en la etapa de premezcla o puede dividirse en dos adiciones durante dicha etapa de premezcla.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el procesamiento reactivo descrito anteriormente de acuerdo con la presente invención puede mejorar significativamente la fluidez, así como las propiedades de impacto, especialmente la resistencia al impacto a baja temperatura de la composición de polipropileno heterofásico final, en comparación con la composición de polipropileno heterofásico no sometida al procesamiento según la presente invención. Todavía adicionalmente, se pueden mantener las propiedades mecánicas beneficiosas, tales como la rigidez y de flexión de las resinas convencionales. Por tanto, el procesamiento reactivo de los polipropilenos heterofásicos no modificados logra un perfil de propiedades único y altamente deseable de las composiciones de polipropileno heterofásico procesadas modificadas de la presente invención.

La composición de poliolefina heterofásica según la presente invención tiene una fracción extraíble en hexano en una cantidad de no más del 10% en peso, preferentemente no más del 9,0% en peso, incluso más preferentemente

no más del 8,6% en peso, medida con hojas moldeadas por compresión a 50°C y 30 minutos. Los detalles del método de medición se describen en la sección de ejemplos.

5 La composición de poliolefina heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, una resistencia al impacto con muesca de Charpy determinada según la norma ISO 179/1eA 0°C, como mínimo, de 3,0 kJ/m<sup>2</sup> preferentemente, como mínimo, de 4,0 kJ/m<sup>2</sup>, incluso más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 50 kJ/m<sup>2</sup> y a -20°C de, como mínimo, 1,5 kJ/m<sup>2</sup>, preferentemente, como mínimo, 1,8 kJ/m<sup>2</sup>, incluso más preferentemente en el intervalo de 1,9 a 25 kJ/m<sup>2</sup>.

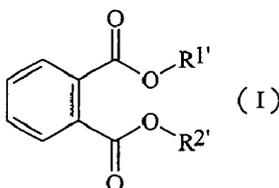
10 La composición de poliolefina heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, un módulo de flexión de, como mínimo, 500 MPa, preferentemente, como mínimo, 550 MPa, incluso más preferentemente en el intervalo de 600 a 2.000 MPa, medido según la norma ISO 178 utilizando la muestra de ensayo moldeada por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

15 La composición de poliolefina heterofásica según la presente invención tiene, preferentemente, una temperatura de fusión T<sub>m</sub> en el intervalo de 135 a 170°C, más preferentemente de 140 a 167°C y, de la forma más preferentemente, de 150 a 165°C. Las temperaturas de fusión altas permiten la provisión de materiales capaces de soportar la esterilización con vapor. Se pueden alcanzar las temperaturas de fusión más altas con homopolímeros de polipropileno y mayor cristalinidad.

20 Preferentemente, la composición de poliolefina heterofásica según la presente invención se obtiene mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, tal como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un producto de transesterificación de un alcohol menor y un éster ftálico.

25 El procatalizador utilizado según la presente invención se prepara preferentemente

- a) haciendo reaccionar un aducto en aerosol cristalizado o emulsión solidificada de MgCl<sub>2</sub> y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> con TiCl<sub>4</sub>  
 30 b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



35 en la que R1' y R2' son, independientemente, al menos un alquilo C<sub>5</sub> en condiciones en las que una transesterificación entre dicho alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) se produce para formar el donante interno

- c) lavando el producto de la etapa b) o  
 d) haciendo reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con TiCl<sub>4</sub> adicional.

40 El procatalizador se produce tal como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

45 En primer lugar se forma un aducto de MgCl<sub>2</sub> y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> de la fórmula MgCl<sub>2</sub>\*nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. El etanol se utiliza preferentemente como alcohol. El aducto, que se funde primero y luego se cristaliza con aerosol o solidifica en emulsión, se utiliza como vehículo de catalizador.

En la siguiente etapa, el aducto cristalizado en aerosol o solidificado en emulsión de la fórmula MgCl<sub>2</sub>\*nROH, en la que R es metilo o etilo, preferentemente etilo y n es de 1 a 6, se pone en contacto con TiCl<sub>4</sub> para formar un vehículo titanizado, seguido de las etapas de

- 50 • Añadir a dicho vehículo titanizado

(i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R1' y R2', independientemente, al menos un alquilo C<sub>5</sub>, como al menos un alquilo C<sub>8</sub>,  
 55 o, preferentemente

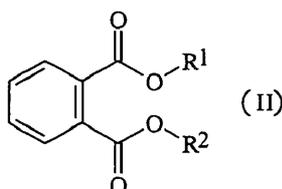
(ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R1' y R2' iguales y siendo al menos un alquilo C<sub>5</sub>, como al menos un alquilo C<sub>8</sub>,  
 o, más preferentemente

60 (iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más

preferentemente el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), como ftalato de di-isooctilo o ftalato de dietilhexilo, en particular, ftalato de dietilhexilo, para formar un primer producto,

- 5 • someter dicho primer producto a condiciones adecuadas de transesterificación, es decir, a una temperatura superior a 100°C, preferentemente entre 100 y 150°C, más preferentemente entre 130 y 150°C, de manera que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar, preferentemente, al menos el 80% molar, más preferentemente el 90% molar, de la forma más preferente el 95% molar, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

10



siendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> metilo o etilo, preferentemente etilo,  
siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donante interno y

15

- recuperar dicho producto de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

El aducto de la fórmula MgCl<sub>2</sub>\*nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, está, en una realización preferente, fundido y, a continuación, el fundido se inyecta, preferentemente, por un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, por lo que el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 87/07620.

20

Este aducto cristalizado se utiliza, preferentemente, como el vehículo catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

25

A medida que el residuo del catalizador se elimina por extracción, se obtiene un aducto del vehículo titanizado y el donante interno se obtiene, en el que el grupo que deriva del alcohol de éster ha cambiado. En caso de que quede suficiente titanio en el vehículo, actuará como un elemento activo del procatalizador. De lo contrario la titanización se repite después del tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración de titanio suficiente y, por tanto, la actividad.

30

Preferentemente, el procatalizador utilizado según la presente invención contiene no más de 2,5% en peso de titanio, preferentemente no más del 2,2% en peso y, más preferentemente, no más del 2,0% en peso. Su contenido de donante está, preferentemente, entre el 4 y el 12% en peso y, más preferentemente, entre el 6 y el 10% en peso.

35

Más preferentemente, el procatalizador utilizado según la presente invención, se ha producido utilizando etanol como el alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como el ftalato de dialquilo de fórmula (I), dando ftalato de dietilo (DEP) como el compuesto donante interno.

40

Aún más preferentemente, el catalizador utilizado según la presente invención es el catalizador BCF20P de Borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 como se da a conocer en el documento WO 99/24479, especialmente con la utilización de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I) según el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente en WR Grace, Columbia MA, EE.UU.

45

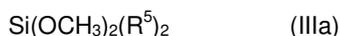
Para la producción de la composición de poliolefina heterofásica según la presente invención, el sistema de catalizador utilizado comprende, preferentemente, además del procatalizador especial de Ziegler-Natta, un cocatalizador organometálico como componente (ii).

50

Por consiguiente, es preferente seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

El componente (iii) del sistema de catalizador utilizado es un donante externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por

55



en la que R<sup>5</sup> representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

En particular, es preferente que R<sup>5</sup> se seleccione del grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

5 La fórmula (IIIb) se define por



10 en la que R<sub>x</sub> y R<sub>y</sub> pueden ser los mismos o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

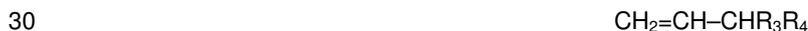
15 R<sub>x</sub> y R<sub>y</sub> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, es preferente que R<sub>x</sub> y R<sub>y</sub> se seleccionen del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R<sub>x</sub> como R<sub>y</sub> son iguales, aún más preferentemente tanto R<sub>x</sub> como R<sub>y</sub> son un grupo etilo.

20 Más preferentemente, el donante externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

De la forma más preferente, el donante externo es de fórmula (IIIa), como dicitolopentildimetoxisilano [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ciclo-pentil)<sub>2</sub>] o diisopropildimetoxisilano [Si(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

25 En una realización adicional, el procatalizador de Ziegler-Natta puede modificarse mediante polimerización de un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador especial de Ziegler-Natta (componente (i)), un donante externo (componente (iii)) y, opcionalmente, un cocatalizador (componente (ii)), cuyo compuesto de vinilo tiene la fórmula:



35 en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros o, de forma independiente, representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se utilizado para la preparación del copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como un agente de α-nucleación.

40 Respecto a la modificación del catalizador, se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y, particularmente, WO 00/68315, con respecto a las condiciones de reacción respecto a la modificación del catalizador, así como con respecto a la reacción de polimerización.

45 La presente invención se refiere además a un artículo moldeado que comprende la composición de polímero de propileno heterofásico procesado como se describe en el presente documento. Los principales usos finales de dichos artículos moldeados están en aplicaciones de envases, como envases de plástico y artículos de uso doméstico, pero también en productos médicos, envases rígidos como cartones de detergente, tazas y platos para uso en horno u horno microondas o envases de alimentos esterilizables. Los artículos que comprenden la composición de polímero de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención también se pueden utilizar para la producción de exteriores e interiores de automóviles, tales como paneles de instrumentos, revestimientos de puertas, consolas y adornos. Los artículos también pueden incluir películas para embalaje o recubrimiento.

50 Los artículos que comprenden la composición de polímero de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención pueden producirse mediante cualquier proceso de conversión común adecuado para polímeros termoplásticos, como extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por soplado y estirado por inyección, extrusión de película por colada o termoconformado.

55 La presente invención también se refiere a la utilización de la composición de polímero de propileno heterofásico de acuerdo con la presente invención para extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por soplado y estirado por inyección, extrusión de película por colada o termoconformado.

## 60 Ejemplos

### 1. Métodos

#### a) Índice de fluidez

65 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez

menor es la viscosidad del polímero. El MFR<sub>2</sub> de polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg. También se designa en la presente solicitud como "MFR<sub>2</sub>".

#### 5 **b) Contenido de extraíbles en hexano**

Los extraíbles en hexano se determinaron a partir de una hoja moldeada por compresión (espesor de 140–160 µm) de acuerdo con el método de la FDA modificado (Registro Federal RPOD09053, Título 21, Capítulo 1, Parte 177, Sección 1520, Anexo B) a una temperatura de 50°C y un tiempo de extracción de 30 minutos.

#### 10 **c) Viscosidad intrínseca**

La viscosidad intrínseca se midió según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en tetralina a 135°C).

#### 15 **d) Contenido de sustancias solubles en xileno**

El contenido soluble en xileno en frío (XCS) de las composiciones de polímeros analizadas se determinó según la norma ISO 6427 a 23°C.

El contenido amorfo (AM) se mide separando la fracción de solubles en xileno en frío (XCS) obtenida anteriormente y precipitando la parte amorfa con acetona. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 90°C.

$$AM\% = \frac{100 \times m1 \times v0}{m0 \times v1}$$

en las que

AM% es la fracción amorfa;

m0 es la cantidad de polímero inicial (g);

m1 es el peso del precipitado (g);

v0 es el volumen inicial (ml);

v1 es el volumen de la muestra analizada (ml).

#### 30 **e) Contenido de comonómeros**

Se utilizó espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) para cuantificar la cantidad de comonómero. La calibración se logró por correlación con contenidos de comonómero determinados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

El procedimiento de calibración basado en los resultados obtenidos de la espectroscopia RMN de <sup>13</sup>C se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la literatura.

La cantidad de comonómero (N) se determinó como porcentaje en peso (% en peso) a través de:

$$N = k_1 (A/R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda del comonómero, R la absorbancia máxima definida como la altura del pico del pico de referencia y con k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> las constantes lineales obtenidas por calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm<sup>-1</sup>) o a modo de bloque (720 cm<sup>-1</sup>). La absorbancia a 4.324 cm<sup>-1</sup> se utilizó como banda de referencia.

#### 50 **f) Resistencia al impacto con muesca de Charpy (NIS)**

La resistencia al impacto con muesca de Charpy se determinó según la norma ISO 179/1 eA a 23°C, a 0°C y a -20°C mediante la utilización de muestras de ensayo moldeadas por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

#### 55 **g) Propiedades de flexión**

Las propiedades de flexión, tales como el módulo de flexión, la resistencia a la flexión, la deformación por flexión y el esfuerzo de flexión, se determinaron de acuerdo con la norma ISO 178 utilizando una muestra de ensayo moldeada por inyección como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

#### 60 **h) Temperatura de fusión**

La temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) se midió con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realizó de acuerdo con la norma ISO 3146 (parte 3, método C2) 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. Se determinó la temperatura de fusión de la segunda etapa de calentamiento.

**i) Densidad aparente**

5 La densidad aparente del vehículo de polipropileno altamente poroso se determinó de acuerdo con la norma ISO 60: 1997.

**2. Composiciones:**

10 Las dos resinas de base (composiciones poliméricas heterofásicas) se prepararon en una planta piloto Borstar® utilizando un reactor de bucle en fase líquida y dos reactores en fase gaseosa. El catalizador utilizado en la polimerización se preparó de acuerdo con el documento WO 92/19653 con DOP como ftalato de dialquilo de fórmula (I) dado anteriormente y etanol como alcohol, en combinación con cocatalizador de trietilaluminio (TEA) y dietilaminotrietoxisilano (donante U) como donante externo en una relación TEA/propileno de 0,2 g/kg y TEA/donante de 3 (peso/peso).

15 Como fase de matriz, se utilizó un homopolímero monomodal de propileno con un MFR (230°C, 2,16 kg) de -100 g/10 min (MFR en bucle). La fase dispersa (EPR) es de diseño monomodal en términos de contenido de comonómero y peso molecular. El contenido de comonómero (etileno) en la fase elastomérica (EPR) se varió del 42% en peso al 62% en peso. Los detalles de la producción y el análisis se pueden encontrar en la tabla 1.

**Tabla 1**

<b>Resina base</b>	<b>PP-R1</b>	<b>PP-R2</b>
<b>Reactor de bucle</b>		
División [% en peso]	67,0	73,0
MFR <sub>2</sub> [g/10 min]	104	117
XCS [% en peso]	2,5	2,9
<b>GPR 1</b>		
División [% en peso]	18,5	16,5
MFR <sub>2</sub> [g/10 min]	48	39
XCS [% en peso]	21,0	16,4
iV (XCS) [dl/g]	2,1	2,3
C <sub>2</sub> (total) [% en peso]	8,6	16,9
<b>GPR 2</b>		
División [% en peso]	14,5	10,5
MFR <sub>2</sub> [g/10 min]	23	26
XCS [% en peso]	32,8	21,0
iV (XS) [dl/g]	2,1	2,3
C <sub>2</sub> (XCS) [% en peso]	42	62
C <sub>2</sub> (total) [% en peso]	14,0	21,0
Rendimiento [kg PP/g cat.]	30,4	28,3

25 Las composiciones de polipropileno heterofásico obtenidas se sometieron a un procesamiento reactivo posterior al reactor utilizando una composición de la mezcla maestra de dieno y una composición de la mezcla maestra de peróxido (ejemplos de la presente invención) como se detalla a continuación. En los ejemplos comparativos se omitieron una o ambas composiciones de la mezcla maestra.

30 La composición de la mezcla maestra de dieno oligomérico utilizada fue ACCUREL® PA104 (proveedor: Membrana GmbH, DE) basado en el vehículo de homopolímero de polipropileno altamente poroso ACCUREL® XP100-84 (proveedor: Membrana GmbH, DE) que tiene un contenido de vacíos del 83% y una densidad aparente de 95 kg/m<sup>3</sup>. La composición de la mezcla maestra de peróxido utilizada fue TRIGONOX® BPIC 37.5PP-PD (proveedor: AKZO NOBEL Polymer Chemicals BV, NL) basado en el vehículo de homopolímero de polipropileno altamente poroso  
35 ACCUREL® MP100 (proveedor: Membrana GmbH, DE) que tiene un contenido de vacíos del 78 % y una densidad aparente de 130 kg/m<sup>3</sup>.

Tanto la mezcla maestra de butadieno como la mezcla maestra de peróxido se inyectaron en la masa fundida de polímero en la extrusora en una extrusora de doble tornillo ZSK18 (Coperion GmbH, Alemania) que tenía un

5 diámetro de cilindro de 18 mm y una relación L/D de 40 equipada con un tornillo de mezcla de alta intensidad que tenía tres zonas de amasado y una instalación de desgasificación de dos etapas. Se utilizó un parámetro de temperatura: 170/180/190/220/220/210/210°C con una temperatura de fusión de 215°C. La velocidad del tornillo se ajustó a 300 rpm. Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida polimérica resultante se granuló en un granulador debajo del agua o después de la solidificación de una o más hebras en un baño de agua en un granulador de hebras a una temperatura del agua de 40°C. El rendimiento fue de 7 kg/h.

Las propiedades físicas y mecánicas de los ejemplos de la presente invención (E1, E2) y los ejemplos comparativos (CE1-CE4) se resumen en la tabla 2.

10

Tabla 2

	E1		E2		CE1		CE2		CE3		CE4	
	PP-R1	PP-R2										
Resina base												
MFR <sub>2, inicio</sub> [9/10 min]	23	26	23	26	23	26	23	26	23	26	23	26
Peróxido-MB [% en peso]	0,2	0,2	0	0,2	0	0,25	2,5	0	0	0	2,5	0
Abs. peróxido [% e peso]	0,075	0,075	0	0,075	0	0,025	0,025	0	0,025	0	0,025	0,025
Polibutadieno-MB [% en peso]	0,5	0,5	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0
MFR <sub>2, fin</sub> [g/10 min]	40,4	37,7	21,9	43,5	21,9	27,3	43,5	27,3	21,9	27,3	39,1	39,1
Longitud de VB (MFR <sub>fin</sub> /MFR <sub>inicio</sub> ) [-]	1,8	1,4	1,0	2,0	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,4	1,4
XCS [% en peso]	26,8	16,7	30,1	28,9	30,1	18,2	28,9	18,2	30,1	18,2	18,4	18,4
IV (completo) [dl/g]	1,37	1,67	1,75	1,46	1,75	1,62	1,46	1,62	1,75	1,62	1,63	1,63
IV (XCS) [dl/g]	2,43	2,59	2,79	2,24	2,79	3,04	2,24	3,04	2,79	3,04	2,68	2,68
IV(XCS)/IV(completo) [-]	1,77	1,56	1,59	1,53	1,59	1,88	1,53	1,88	1,59	1,88	1,65	1,65
Solubles en hexano [% en peso]	8,5	5,2	8,0	8,5	8,0	4,8	8,5	4,8	8,0	4,8	5,0	5,0
Módulo de flexión [MPa]	677	897	720	686	720	989	686	989	720	989	886	886
Resistencia a la flexión (MPa)	18,9	24,7	19,7	19,2	19,7	26,6	19,2	26,6	19,7	26,6	24,7	24,7
Deformación por flexión a resistencia a la flexión (%)	6,7	6,6	6,5	6,6	6,5	6,6	6,6	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5
Charpy NIS 23 °C (kJ/m <sup>2</sup> )	56,7	7,3	50	29	50	5,8	29	5,8	50	5,8	5,3	5,3
Charpy NIS 0 °C (kJ/m <sup>2</sup> )	13,8	6,2	10,8	10,2	10,8	4,7	10,2	4,7	10,8	4,7	4,5	4,5
Charpy NIS -20 °C (kJ/m <sup>2</sup> )	8,7	2,1	7,6	7,2	7,6	3,4	7,2	3,4	7,6	3,4	3,3	3,3

5 El ejemplo E1 se sometió a tratamiento después del reactor usando una mezcla maestra de peróxido y una mezcla maestra del agente de acoplamiento de polibutadieno. El ejemplo comparativo CE1 no se sometió a ningún tipo de tratamiento posterior al reactor. En comparación con E1, la fluidez es significativamente menor (22 g/10 min) y la resistencia al impacto de Charpy a 23°C y a 0°C es inferior a la observada para E1. Se puede concluir que la fracción extraíble en hexano es aproximadamente la misma para E1 y CE1.

10 El ejemplo comparativo CE2 se preparó mediante tratamiento posterior al reactor usando una mezcla maestra de peróxido de viscorreducción convencional (1% de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (No. CAS. 78-63-7 sobre PP-aleatorio, DHBP-1-IC5, United Initiators). No se utilizó una mezcla maestra de agente de acoplamiento de dieno. CE2 muestra una fluidez similar a E1. En cuanto a la resistencia al impacto, E1 sobresale claramente sobre CE 2. En cuanto al diseño de polímero, el ejemplo E2 es similar a E1 con respecto al peso molecular de la fase de matriz (MFR de bucle) y el peso molecular de la fase elastomérica (viscosidad intrínseca/contenido soluble en xileno). Los materiales difieren significativamente en el contenido de comonomero de la fase elastomérica (contenido de etileno basado en su contenido de solubles en xileno).

15 Como puede verse en la tabla 1, el concepto de modificación posterior al reactor también puede aplicarse al polipropileno heterofásico (polipropileno de impacto) con fase elastomérica rica en comonomero (E2). Se observaron fluidez y resistencia al impacto mejoradas para ambos tipos de polipropileno de impacto (E1: fase EPR rica en propileno; E2: fase EPR rica en etileno). A pesar de una mayor fluidez de los ejemplos de la presente invención, la fracción extraíble en hexano de E1 y E2 fue similar a la de los ejemplos comparativos respectivos. Por lo tanto, la combinación de propiedades específicas de las composiciones poliméricas de propileno heterofásico de la presente invención no es alcanzable con las composiciones de polímero de propileno heterofásico convencionales no sometidas al tratamiento posterior al reactor de la presente invención.

25

