

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 135**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010** E 10015340 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017** EP 2471858

54 Título: **Polipropileno heterofásico con rigidez y transparencia mejoradas y resistencia al impacto aceptable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIEL, DAVID;
DOSHEV, PETAR y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 620 135 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polipropileno heterofásico con rigidez y transparencia mejoradas y resistencia al impacto aceptable

5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico con rigidez y transparencia altas, y propiedades de impacto aceptables, en particular, la resistencia al impacto a baja temperatura. Adicionalmente, la presente invención también se refiere a un artículo fabricado con la composición de polipropileno de la presente invención, en particular un artículo moldeado. Finalmente, la presente invención también se refiere a la utilización de la composición de polipropileno de la presente invención para la fabricación de artículos moldeados, tales como
10 recipientes de plástico de pared delgada para envases, tapas y cierres.

En el sector de los envases de pared delgada del mercado de los productos moldeados, es de gran importancia disponer de un material que combine una fluidez elevada con buenas propiedades mecánicas, es decir, rigidez y una resistencia al impacto aceptable. Es necesaria una buena fluidez para conseguir una buena capacidad de procesamiento en diversos procedimientos de fabricación de artículos, por ejemplo, procedimientos de extrusión y de moldeo, permitiendo de esta manera la alta velocidad de producción requerida en este mercado de producción en masa. Las propiedades mecánicas también son críticas con respecto a los artículos de pared delgada. En particular, en el sector de los recipientes, existe la necesidad de que mantengan el contenido, tal como un alimento contenido en ellos, así como que tengan una rigidez suficiente para apilarlos. Finalmente, los materiales también deben resistir los daños por compresión mecánica, que con frecuencia se producen, por ejemplo, al dejar caer los artículos.

Adicionalmente, la transparencia también debe ser aceptable. En particular, es deseable un buen equilibrio entre la rigidez y la transparencia. Sin embargo, como mínimo, algunos de estos objetivos sólo se pueden conseguir a expensas de otros de estos objetivos.

25 En general, un grado elevado de cristalinidad de las composiciones de polipropileno hace que el material sea bastante rígido, pero también aumenta la turbidez. La cristalinidad se encuentra influenciada por la cantidad de comonomero contenido en el copolímero de propileno y por el peso molecular de las cadenas de polímero, es decir, la distribución de pesos moleculares. Una mayor cantidad de comonomero significa más interrupción de las unidades de polipropileno isotáctico y, por lo tanto, menos cristalinidad. En cierta medida, esto implica propiedades ópticas mejoradas, es decir, mejores valores de turbidez. Sin embargo, de este modo, se reduce la rigidez. Por lo tanto, el equilibrio entre la rigidez y la transparencia es de gran importancia.

35 Un peso molecular bastante bajo mejora la capacidad de procesamiento y la cristalinidad, por lo tanto, la rigidez, pero la resistencia al impacto se deteriora.

Por lo tanto, un problema general para las composiciones de polipropileno es conciliar los requisitos opuestos de capacidad de procesamiento elevada, rigidez, resistencia al impacto y un buen rendimiento óptico, es decir, una baja turbidez.

40 Es conocida en la técnica la combinación de un material de fase matriz de homopolímero o copolímero de polipropileno con un material de fase dispersada de copolímero elastomérico de propileno-etileno (caucho EPR). Estos polipropilenos heterofásicos a menudo muestran una mejor resistencia al impacto debido a las partículas de caucho dispersadas en la fase matriz. En particular, se mejora la resistencia al impacto a baja temperatura.

45 Dado que la fase matriz y la fase dispersada, por definición, no constituyen una fase homogénea, sino dos fases, también el rendimiento óptico puede verse afectado por la presencia de límites de fase en el material. Si las partículas de la fase dispersada son demasiado grandes, es decir, alcanzan la magnitud de la longitud de onda de la luz, los índices de refracción de la fase matriz y la fase dispersada ganan importancia. En el caso de las poliolefinas, los índices de refracción de las dos fases se pueden ajustar mediante el control de la densidad de las dos fases. El tamaño de las partículas de la fase dispersada está influenciado, entre otras cosas, por el peso molecular o la viscosidad intrínseca de las dos fases. Por lo tanto, una tarea adicional es seleccionar cuidadosamente el peso molecular o la viscosidad intrínseca y/o la densidad de las diferentes fases.

55 El documento EP 373660 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico con buena transparencia y una resistencia al impacto a baja temperatura mejorada, que comprende un copolímero cristalino de propileno con etileno o una alfa-olefina y un copolímero elastomérico de propileno-etileno.

60 En el desarrollo posterior de dichas composiciones heterofásicas, los documentos EP 1358266 y EP 1702956 dan a conocer una composición de polipropileno heterofásico para aplicaciones de envasado con propiedades ópticas mejoradas y una resistencia al impacto mejorada, que comprende una fase matriz de homopolímero o copolímero de propileno, una fase dispersada de copolímero elastomérico de etileno-propileno y un componente de polímero de etileno de baja densidad. Los agentes de nucleación son aditivos opcionales.

65 El documento EP 1659151 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico que comprende una fase matriz de homopolímero o copolímero de propileno y una fase dispersada que comprende dos fracciones de

5 copolímero elastomérico de etileno-propileno que difieren en el contenido de etileno y la viscosidad intrínseca. Dicha composición comprende, además, un copolímero de etileno de baja densidad con un contenido de etileno, como mínimo, del 80% en moles. La nucleación con agentes de α -nucleación es una opción. Dichas composiciones son adecuadas para el moldeo y tienen un buen equilibrio entre resistencia al impacto y rigidez, suficiente fluidez y buenas propiedades ópticas.

10 El documento EP 1801156 da a conocer una composición de polipropileno heterofásico que comprende una fase matriz de homopolímero y/o copolímero de propileno, una fase dispersada de copolímero elastomérico de etileno-propileno y un componente de copolímero de etileno de baja densidad. Se da a conocer que un tipo particular de agente de nucleación, concretamente, un agente de nucleación polimérico es esencial. Dichas composiciones son adecuadas para el termoconformado y los envases de pared delgada y tienen buena transparencia.

15 Sin embargo, todavía existe la necesidad de una composición de polipropileno heterofásico que mantenga una resistencia al impacto (a baja temperatura) aceptable, a la vez que tenga una rigidez y transparencia elevadas, así como una fluidez aceptable.

20 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un material de este tipo, en particular para aplicaciones en las que un grosor pequeño de la pared y un ahorro de peso son cruciales, tales como en soluciones de envasado. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es también dar a conocer un artículo moldeado con las propiedades mejoradas mencionadas anteriormente, en particular un artículo moldeado por inyección.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los objetivos mencionados anteriormente se pueden conseguir mediante una composición de polipropileno heterofásico particular, que comprende

25 (A) del 30% al 60% en peso de una fracción de homopolímero de propileno,

(B) del 30% al 60% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno, en la que el comonomero es etileno o una α -olefina con de 4 a 8 átomos de carbono y el contenido de comonomero de dicha fracción de copolímero aleatorio está comprendido entre el 0,5% y el 3,5% en peso,

30 (C) del 2% al 15% en peso de una fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina, en la que el comonomero es una α -olefina de 3 a 8 átomos de carbono y el contenido de etileno de dicha fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina está comprendido entre el 20% y el 60% en peso,

(D) del 3% al 20% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad comprendida entre 905 kg/m³ y 920 kg/m³, y

(E) del 0,001% al 1,0% en peso de un agente de α -nucleación,

35 en la que la fracción de solubles en xileno XCS de la composición de polipropileno heterofásico no es superior al 14,5% en peso y el módulo de elasticidad de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 1.200 MPa.

40 El contenido de comonomero de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es, de manera preferente, como mínimo, del 1,0% en peso, de manera aún más preferente, como mínimo, del 1,5% en peso.

45 La cantidad de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) en la composición de polipropileno heterofásico es, de manera preferente, como mínimo, del 3% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 4% en peso.

La cantidad de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) en la composición de polipropileno heterofásico es, de manera preferente, no superior al 13% en peso, de manera más preferente, no superior al 10% en peso.

50 El contenido de etileno de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) está comprendido, de manera preferente, entre el 22% y el 55% en peso, de manera más preferente, entre el 23% y el 40% en peso, de la manera más preferente, entre el 25% y el 35% en peso.

55 La cantidad de la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) en la composición de polipropileno heterofásico es, de manera preferente, como mínimo, del 5% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 10% en peso.

60 La cantidad de la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) en la composición de polipropileno heterofásico es, de manera preferente, no superior al 17% en peso, de manera más preferente, no superior al 15% en peso.

Los comonomeros particulares preferentes de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) se seleccionan entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos. Lo más preferente es que el comonomero sea etileno.

65 Los comonomeros particulares preferentes de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) se

seleccionan entre propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos. Lo más preferente es que el comonomero sea propileno, es decir, que dicha fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) sea un caucho de etileno-propileno (EPR).

- 5 De manera preferente, dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) tiene un contenido de etileno, como mínimo, del 80% en moles.

Los comonomeros particulares preferentes de la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) se seleccionan entre 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de éstos. Lo más preferente es que el comonomero sea 1-buteno o 1-hexeno.

En otra realización, dicha fracción (D) es, de manera preferente, una fracción de homopolímero de etileno.

15 De manera preferente, el índice de fluidez MFR₂ de dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) es, como mínimo, 5 g/10 min. El MFR₂ de dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno será, normalmente, no superior a 100 g/10 min.

El agente de α -nucleación (E) se añade, normalmente, en pequeñas cantidades del 0,001% al 1% en peso, de manera más preferente, del 0,05% al 0,7% en peso, de manera incluso más preferente, del 0,01% al 0,5% en peso.

20 El agente de α -nucleación (E) puede ser cualquier compuesto que actúe como agente de nucleación para la modificación α monoclinica del polipropileno.

En general, se pueden distinguir dos clases de agentes de α -nucleación, a saber, agentes de nucleación particulados y agentes de nucleación solubles.

25 Los agentes de nucleación particulados muestran un mecanismo de dispersión convencional para el que el tamaño de partícula y la diferencia de polaridad con respecto al polímero son decisivos. Entre los ejemplos de esta clase están los agentes de nucleación inorgánicos, tales como talco, pero también agentes de nucleación orgánicos, tales como benzoato de sodio, organofosfatos y sales de ácido p-terc-butilbenzoico, así como agentes de nucleación poliméricos, tales como compuestos de vinilo polimerizados, tales como polivinilciclohexano o politetrafluoroetileno. Más detalles sobre estos agentes de nucleación se pueden encontrar, por ejemplo, en los documentos WO 99/24479 y WO 99/24501.

Los agentes de nucleación solubles son aquellos con una secuencia de disolución por calentamiento y de recristalización por enfriamiento que definen el grado de dispersión. En este último caso, la solubilidad y la forma de los cristales resultantes son decisivas para la eficacia. Entre los ejemplos de esta clase están agentes de nucleación, tales como derivados de sorbitol, por ejemplo, di(alquilbenciliden)sorbitoles, tales como 1,3:2,4-dibencilidensorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbenciliden)sorbitol y 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, así como derivados de nonitol, por ejemplo, 1,2,3-tridesoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil) metilen]nonitol y benceno-trisamidas, tales como 1,3,5-bencenotrisamidas sustituidas, tales como N,N',N"-tris-terc-butil-1,3,5-bencenotricarboxamida, N,N',N"-tris-ciclohexil-1,3,5-bencenotricarboxamida y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida.

Es preferente que el agente de α -nucleación sea un agente de nucleación soluble, tal como se ha definido anteriormente.

La fracción de solubles en xileno XCS de la composición de polipropileno heterofásico es, de manera preferente, no superior al 14% en peso, de manera más preferente, no superior al 13% en peso, de manera incluso más preferente, no superior al 12% en peso y, de la manera más preferente, no superior al 11% en peso.

La fracción de solubles en xileno de la composición de polipropileno heterofásico es, normalmente, como mínimo, del 4,0% en peso.

Las realizaciones preferentes de la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, pueden, naturalmente, combinarse entre sí.

Sin embargo, según una realización particular preferente, la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende

- (A) del 30% al 60% en peso de una fracción de homopolímero de propileno,
- 60 (B) del 30% al 60% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno, en la que el comonomero es etileno y el contenido de etileno de dicha fracción de copolímero aleatorio está comprendido entre el 1,5% y el 3,5% en peso,
- (C) del 3% al 10% en peso de una fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno, en la que el contenido de etileno de dicha fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno está comprendido entre el 20% y el
- 65 60% en peso,

(D) del 5% al 15% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene un contenido de etileno, como mínimo, del 80% en moles y una densidad comprendida entre 905 kg/m^3 y 920 kg/m^3 , y

(E) del 0,01% al 0,5% en peso de un agente de α -nucleación,

5 en la que la fracción de solubles en xileno XCS de la composición de polipropileno heterofásico no es superior al 12% en peso.

Dentro de dicha realización particular preferente, es más preferente que el agente de α -nucleación sea un agente de nucleación soluble, tal como se define en el presente documento.

10 Todas las realizaciones de la presente invención descritas anteriormente incluyen, de manera más preferente, las siguientes propiedades:

De manera preferente, el MFR_2 de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 10 g/10 min, de manera más preferente, como mínimo, de 15 g/10 min.

15 El MFR_2 de la composición de polipropileno heterofásico, normalmente, no será superior a 100 g/10 min.

De manera preferente, la relación entre la viscosidad intrínseca de la fracción (A) y la viscosidad intrínseca de las fracciones combinadas (A) y (B) es menor de 0,9, de manera aún más preferente, menor de 0,8, de manera aún más preferente, menor de 0,7. Dicha relación es, normalmente, mayor de 0,01.

De manera preferente, el MFR_2 de la fracción de homopolímero de propileno (A) es, como mínimo, de 40 g/10 min, de manera más preferente, como mínimo, de 60 g/10 min, de manera aún más preferente, como mínimo, de 80 g/10 min.

25 El MFR_2 de la fracción de homopolímero de propileno (A), normalmente, es no superior a 1.000 g/10 min.

De manera preferente, el MFR_2 de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es no superior a 45 g/10 min, de manera más preferente, no superior a 30 g/10 min, de manera aún más preferente, no superior a 20 g/10 min.

30 El MFR_2 de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), normalmente, es, como mínimo, de 1 g/10 min.

De manera preferente, la fracción de homopolímero de propileno (A) tiene un valor de MFR_2 más elevado que la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B).

35 De manera preferente, la viscosidad intrínseca de la fracción elastomérica (C) no es superior a 2,0 dl/g.

De manera preferente, la viscosidad intrínseca de la fracción elastomérica (C) es, como mínimo, de 0,8 dl/g, de manera más preferente, como mínimo, de 0,9 dl/g.

40 La fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) contribuye en gran medida a la fase dispersada y, de este modo, ajusta la densidad de la fase dispersada en vista de la densidad de la fase matriz que, normalmente, es superior a la densidad de la fase dispersada.

45 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se puede definir adicionalmente mediante las fracciones analíticas que son solubles (XCS) e insolubles (XCU) en xileno, así como la fase amorfa (XS_{AM}). Dichas fracciones analíticas se pueden especificar adicionalmente.

De manera preferente, la viscosidad intrínseca de la fase amorfa XS_{AM} es, como mínimo, de 0,8 dl/g, de manera más preferente, como mínimo, de 0,9 dl/g.

De manera preferente, la viscosidad intrínseca de la fase amorfa XS_{AM} no es superior a 2,0 dl/g.

De manera preferente, el contenido de etileno de la fase amorfa XS_{AM} es, como mínimo, del 25% en peso.

55 De manera preferente, el contenido de etileno de la fase amorfa XS_{AM} no es superior al 65% en peso.

En una realización de la presente invención, el contenido de etileno de la fase amorfa XS_{AM} está comprendido, de manera preferente, en el intervalo del 25% en peso a por debajo del 45% en peso, de manera más preferente, del 26% en peso al 35% en peso.

En una realización de la presente invención, el contenido de etileno de la fase amorfa XS_{AM} está comprendido, de manera preferente, en el intervalo del 40% en peso al 65% en peso, de manera más preferente, del 45% en peso al 60% en peso.

65 La composición de polipropileno heterofásico tiene, de manera preferente, una temperatura de cristalización T_{CR} ,

como mínimo, de 124°C, de manera más preferente, como mínimo, de 125°C. Normalmente, la T_{CR} no es superior a 140°C, determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5 En el diagrama de DSC, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención muestra, de manera preferente, dos temperaturas de fusión $T_{f,1}$ y $T_{f,2}$, y dos entalpías de fusión $H_{f,1}$ y $H_{f,2}$. De esta manera, $T_{f,1}$ y $H_{f,1}$ están asociadas a la fase dispersada de la composición de polipropileno heterofásico, que incluye los componentes (C) y (D), y $T_{f,2}$ y $H_{f,2}$ están asociadas a la fase matriz de la composición de polipropileno heterofásico, que incluye los componentes (A) y (B).

10 De manera preferente, la $T_{f,1}$ de la composición de polipropileno heterofásico comprendida está dentro del intervalo de 95°C a 120°C, de manera más preferente, de 100°C a 115°C.

15 De manera preferente, la $H_{f,1}$ de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 0,5 J/g, de manera más preferente, como mínimo, de 0,7 J/g. Normalmente, la $H_{f,1}$ de la composición de polipropileno heterofásico no es superior a 15 J/g.

De manera preferente, la $T_{f,2}$ de la composición de polipropileno heterofásico está comprendida dentro del intervalo de 150°C a 175°C, de manera más preferente, de 158°C a 170°C.

20 De manera preferente, la $H_{f,2}$ de la composición de polipropileno heterofásico no es superior a 105 J/g, de manera más preferente, no es superior a 99 J/g. Normalmente, la $H_{f,2}$ de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 50 J/g.

25 El módulo de elasticidad de la composición de polipropileno heterofásico medido en barras de tracción moldeadas por inyección (con forma de hueso de perro de 4 mm de grosor), según la norma ISO 527-1 es, como mínimo, de 1.200 MPa, de manera más preferente, como mínimo, de 1.300 MPa y, de la manera más preferente, como mínimo, de 1.350 MPa.

30 El módulo de elasticidad de la composición de polipropileno heterofásico, normalmente, no es superior a 3.000 MPa.

La resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca de la composición de polipropileno heterofásico a 23°C, medida según la norma ISO 179-1eA está, de manera preferente, en el intervalo de 3,0 kJ/m² a 10,0 kJ/m².

35 La resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca de la composición de polipropileno heterofásico a 0°C está comprendida, de manera preferente, en el intervalo de 2,0 kJ/m² a 7,0 kJ/m².

La resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca de la composición de polipropileno heterofásico a -20°C está comprendida, de manera preferente, en el intervalo de 1,0 kJ/m² a 5,0 kJ/m².

40 De manera preferente, la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico (determinada según la norma ASTM D1003 en muestras de placa moldeadas por inyección de 1 mm de grosor) es inferior al 60%, de manera más preferente, inferior al 50%, de manera aún más preferente, inferior al 40%. La turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es, normalmente, superior al 1%.

45 De manera preferente, la turbidez de la composición de polipropileno heterofásico (determinada según la norma ASTM D1003 en muestras de placa moldeadas por inyección de 2 mm de grosor) es inferior al 90%, de manera más preferente, inferior al 80%, de manera aún más preferente, inferior al 70%. La turbidez de la composición de polipropileno heterofásico es, normalmente, superior al 1%.

50 La suma de las fracciones (A), (B), (C) y (D) y el componente (E) es del 100% en peso o inferior, dependiendo de la presencia de otras fracciones o aditivos. Los intervalos en porcentaje en peso (% en peso), tal como se utilizan en el presente documento, definen la cantidad de cada una de las fracciones o componentes basada en la composición completa de polipropileno heterofásico según la presente invención. Todas las fracciones y componentes juntos dan una suma de 100 en peso.

55 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, puede comprender, además de los componentes poliméricos y el agente de α -nucleación (E), otros componentes no poliméricos, por ejemplo, aditivos para diferentes propósitos. La totalidad de componentes poliméricos constituye la denominada resina base.

60 Normalmente, se añade cualquier aditivo no polimérico a la resina base mediante combinación.

La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende dos fases que no son miscibles, es decir, una fase matriz y una fase dispersada. Esta definición y denominación se basan en el aspecto final de la composición de polipropileno heterofásico.

65 Sin embargo, una resina base de una composición de polipropileno heterofásico, normalmente, no se prepara

mediante la mezcla (combinación o mezcla en un reactor) de dos fases que son idénticas a la fase matriz y la fase dispersada.

5 En lugar de esto, la resina base se recibe mediante la mezcla (combinación o mezcla en un reactor), como mínimo, de dos resinas o fracciones de polímero, en la que, como mínimo, una de dichas resinas o fracciones es un copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (caucho) y, como mínimo, una de dichas resinas o fracciones es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno.

10 La mayor parte de dicha resina o fracción de caucho contribuye a la fase dispersada de la resina base. Por lo tanto, la fase dispersada se utiliza a menudo como sinónimo para la parte de caucho de una composición de polipropileno heterofásico.

15 De manera similar, la mayor parte de la resina o fracción que comprende, como mínimo, una fracción de homopolímero de propileno o una fracción de copolímero aleatorio de propileno contribuye a la fase matriz de la resina base. Por lo tanto, la fase matriz se utiliza a menudo como sinónimo para la parte de homopolímero de propileno o copolímero aleatorio de propileno de una composición de polipropileno heterofásico.

20 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende una fracción de homopolímero de propileno (A) y una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Tal como se ha indicado anteriormente, la mayor parte de dichas, como mínimo, dos fracciones contribuyen a la fase matriz.

25 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende una fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C). Tal como se ha indicado anteriormente, la mayor parte de dicha fracción contribuye a la fase dispersada.

Dicha fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) contribuye en gran medida a la fase dispersada.

30 Tal como se ha indicado anteriormente, la fracción de homopolímero de propileno (A) tiene, de manera preferente, un valor de MFR_2 más elevado que el de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Por lo tanto, la fracción de homopolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), de manera preferente, tienen un peso molecular promedio en peso diferente.

Por lo tanto, la fase matriz es, de manera preferente, multimodal, de manera más preferente, bimodal.

35 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, comprende una fracción de homopolímero de propileno (A), una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) y una fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C), tal como se ha definido adicionalmente anteriormente. En el caso de que dichas, como mínimo, tres fracciones se preparen de forma individual y las resinas resultantes se combinen posteriormente, las propiedades de las tres fracciones se pueden medir directamente.

40 Sin embargo, es preferente, según la presente invención, que dichas, como mínimo, tres fracciones se produzcan en un reactor diferente cada una, estando conectados dichos reactores en serie, y que cada fracción se produzca en presencia del producto del reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción.

45 De manera preferente, se añade la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) después de la mezcla (combinación o mezcla en un reactor) de dichas, como mínimo, tres fracciones (A) a (C), definidas anteriormente, en una etapa de combinación.

50 De manera preferente, la composición de la presente invención comprende una fracción de homopolímero o copolímero de propileno recibida de una etapa de prepolimerización que se lleva a cabo antes de la polimerización de la primera fracción, tal como se ha definido anteriormente. De manera más preferente, dicha fracción es una fracción de homopolímero de propileno.

55 Debido a la producción secuencial preferente de dichas, como mínimo, tres fracciones (A) a (C), no es posible medir cada una de las propiedades de cada una de dichas, como mínimo, tres fracciones descritas anteriormente.

En general, no es posible dividir una resina base o una composición de polipropileno heterofásico final en las fracciones con las que se ha constituido la resina base en el procedimiento de producción.

60 Por lo tanto, las propiedades de la composición final o de fracciones directamente obtenibles a partir de la composición final, tales como la fracción XCU, la fracción XCS y la fase amorfa XS_{AM} , se utilizan, normalmente, para la caracterización.

65 La fracción XCU, la fracción XCS y la fase amorfa XS_{AM} son fracciones analíticas. No están fuertemente relacionadas ni con la fase matriz y la fase dispersada de la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, ni a dichas, como mínimo, cuatro resinas o fracciones, tal como se han definido anteriormente,

que contribuyen a la producción de la resina base de la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención.

5 Sin embargo, la fracción XCS da una buena idea de la fase dispersada y, por lo tanto, también de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C). La fracción XCU, por lo tanto, da una buena idea de la fase matriz y, por lo tanto, también de la fracción de homopolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Naturalmente, también la fase matriz, en menor medida, contribuye a la fracción XCS, es decir, también parte de la fracción de homopolímero de propileno (A) y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B). Además, la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) contribuye a la fracción XCU.

10 La fase amorfa XS_{AM} deriva de la fracción XCS. La fase amorfa XS_{AM} da incluso una mejor idea de la fase dispersada y de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C).

15 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, puede comprender, además, fracciones de poliolefina y también puede contener aditivos no poliméricos.

20 La expresión "multimodal" utilizada en el presente documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir, la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es la gráfica de la fracción del peso molecular en función de su peso molecular. Tal como se explica en el presente documento, los componentes de polímero de la presente invención se pueden producir en un procedimiento de etapas secuenciales, utilizando reactores con una configuración en serie y trabajando en distintas condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de pesos moleculares. Cuando las curvas de distribución de pesos moleculares de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares del polímero final, dicha curva puede mostrar dos o más máximos o, como mínimo, puede ampliarse claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se llama bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

25 La fase matriz es también multimodal, de manera preferente, bimodal, con respecto a la distribución de comonomeros, ya que, en gran medida, está compuesta por una fracción de homopolímero de propileno (A) y una fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), tal como se ha definido anteriormente.

30 La presente invención también da a conocer un procedimiento para la preparación de una composición de polipropileno heterofásico que comprende la preparación de las fracciones (A), (B) y (C), tal como se han definido anteriormente, en cualquier secuencia, en el que las fracciones se producen en diferentes reactores conectados en serie y cada fracción se produce en presencia del producto producido en el reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción. Dicho procedimiento incluye, además, la adición de la fracción (D) y el componente (E) en una etapa de combinación.

35 De manera preferente, la mezcla de reacción de cada uno de los reactores se suministra directamente al siguiente reactor de la cascada.

40 De manera preferente, la fracción de homopolímero de propileno (A) se produce en un reactor en masa, que, de manera aún más preferente, es un reactor de bucle.

45 De manera preferente, la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) se produce en un reactor de fase gaseosa.

50 De manera preferente, la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) se produce en un reactor de fase gaseosa.

55 De manera preferente, la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) se produce después de la producción de la fracción de homopolímero de propileno (A) y en presencia de la misma.

De manera preferente, la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) se produce directamente después de la producción de la fracción de homopolímero de propileno (A) y de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), y en presencia de las mismas.

60 Según una realización preferente particular, cada una de dichas fracciones (A) a (C) y, opcionalmente, las fracciones adicionales se producen en un reactor diferente, estando conectados dichos reactores en serie, y cada fracción se produce en presencia del producto del reactor o reactores precedentes, a excepción de la primera fracción, en la secuencia fracción de homopolímero de propileno (A), fracción de copolímero aleatorio de propileno (B), fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C), produciéndose la fracción de homopolímero de propileno (A) en un reactor de bucle y la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) y la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) en reactores de fase gaseosa.

65

De manera preferente, además, como primera etapa, se lleva a cabo una prepolimerización de una fracción de homopolímero o copolímero de propileno.

5 Para la presente invención, se pueden utilizar reactores de fase en masa y de fase gaseosa convencionales, que se conocen habitualmente en el sector técnico pertinente. De manera preferente, los reactores de fase en masa funcionan en una disposición de bucle continuo, es decir, los llamados reactores de bucle.

10 El reactor de polimerización en fase gaseosa comprende, de manera preferente, uno o más lechos fluidizados verticales. El nitrógeno y los monómeros en estado gaseoso, así como el catalizador, se alimentan, de manera preferente, al reactor y el producto sólido se extrae de manera continua o periódica, preferentemente, de manera continua. El calor de reacción se disipa a través del uso del gas circulante, que sirve también para fluidificar el lecho polimérico. No se utilizan disolventes, eliminando de este modo la necesidad de separar el disolvente, lavar y secar.

15 Las condiciones para la preparación de las dos fracciones (A) y (B) están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la preparación de homopolímeros y copolímeros aleatorios de propileno y se describen, por ejemplo, en el documento EP 2014714.

20 En general, las condiciones para la preparación de la fracción de copolímero elastomérico (C) están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de caucho de etileno-propileno (EPR). Las condiciones habituales se describen, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, volumen 6, pág. 545-558.

25 En el procedimiento se aplica un catalizador para la preparación de la composición de polipropileno. Este catalizador puede ser cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que, de manera preferente, sea capaz de catalizar la polimerización y la copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500 kPa a 10.000 kPa, en particular de 2.500 kPa a 8.000 kPa, y a una temperatura de 40°C a 110°C, en particular de 60°C a 110°C. De manera preferente, el catalizador comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento, el cual puede utilizarse a temperaturas de polimerización elevadas de 80°C o más. Otros catalizadores preferentes son catalizadores de metalloceno.

30 Entre los donantes externos adecuados se incluyen dicitopentildimetoxisilano (donante D), ciclohexilmetildimetoxisilano (donante C), dietilaminotrietoxisilano (donante U).

35 La relación Al/Do puede variar mucho. Cuanto mayor sea la relación, mejor será la respuesta del H₂, permitiendo de este modo la producción de polímeros con valores más elevados de MFR₂, teniendo en consecuencia una fluidez más elevada. La relación está comprendida, normalmente, entre 2 mol/mol y 60 mol/mol.

40 El catalizador está presente, de manera preferente, en la primera etapa de polimerización y se transfiere junto con el producto a etapas de polimerización posteriores.

Más información sobre catalizadores adecuados se da a conocer en el documento EP 2014714.

45 Además de los componentes mencionados anteriormente, la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, puede comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos y agentes de refuerzo, o modificadores del impacto adicionales.

50 Los siguientes son aditivos opcionales: estabilizadores del procedimiento y térmicos, pigmentos y otros agentes colorantes que permiten mantener la transparencia, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, estabilizadores UV, captadores de ácidos.

Dependiendo del tipo de aditivo, éstos pueden añadirse en una cantidad del 0,001% al 2% en peso, con respecto al peso de la composición de polipropileno heterofásico.

55 El agente de α -nucleación y, opcionalmente, otros aditivos se añaden a la resina base de polipropileno heterofásico que se recoge del reactor final de la serie de reactores. En el caso en el que la resina base se prepare mediante la combinación de dichas, como mínimo, cuatro fracciones definidas anteriormente, se puede añadir cualquier aditivo conjuntamente o después de dicha etapa de combinación. En el caso de una mezcla en reactor de las fracciones (A)-(C), la adición de cualquier aditivo puede llevarse a cabo conjuntamente o después de la adición de la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D).

60 De manera preferente, estos aditivos se mezclan en la composición antes del procedimiento de extrusión en un procedimiento de combinación de una sola etapa, o durante el mismo. Alternativamente, se puede formular un lote madre, en el que la resina base de polipropileno heterofásico se mezcla en primer lugar con sólo algunos de los aditivos.

65 Para el mezclado, se puede utilizar un aparato de combinación o mezcla convencional, por ejemplo, un mezclador

Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. La extrusora de doble tornillo puede ser corrotante o contrarrotante, de manera preferente, es corrotante. De manera preferente, la composición se prepara mediante la mezcla de los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura suficientemente elevada para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones utilizadas en el funcionamiento de la extrusora son conocidas en la técnica. Habitualmente, la temperatura se puede seleccionar dentro del intervalo de 150°C a 350°C. La presión utilizada para la extrusión es, de manera preferente, de 50 bar a 500 bar. Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están, normalmente, en forma de gránulos. A continuación, de manera preferente, estos gránulos se procesan adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, para generar artículos y productos de las composiciones de la presente invención.

Las composiciones de la presente invención se utilizan, de manera preferente, para la producción de artículos moldeados, de manera preferente, artículos moldeados por inyección o artículos moldeados por inyección, estirado y soplado (ISBM). Incluso más preferente es la utilización para la producción de recipientes de paredes delgadas y artículos de envasado, de manera preferente, vasos de plástico, artículos del hogar y envases de alimentos.

Es especialmente preferente la utilización de las composiciones de la presente invención para la fabricación de artículos moldeados por inyección.

La presente invención también da a conocer artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención. De manera preferente, estos artículos se fabrican mediante moldeo por inyección o moldeo por inyección, estirado y soplado. Los artículos, según la presente invención, tienen, de manera preferente, un grosor promedio de pared de 2 mm o menos, de manera preferente, de 1,5 mm o menos, de manera aún más preferente, de 1 mm o menos. Se caracterizan, de manera preferente, por una transparencia elevada y tienen una turbidez inferior al 60% cuando se determina según la norma ASTM D1003 en una pieza moldeada por inyección de 1 mm de grosor.

Procedimientos de medición

a) Peso molecular

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$, en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un procedimiento basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters 150CV plus con la columna 3 x HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal con patrones PS de MWD estrecha (la constante K de Mark-Houwink: $9,54 \times 10^{-5}$ y a: 0,725 para PS, y K: $1,91 \times 10^{-4}$ y a: 0,725 para PP). La relación entre M_w y M_n es una medida de la amplitud de la distribución, ya que cada uno está influido por el extremo opuesto de la "población".

b) Índice de fluidez

El índice de fluidez se mide como el MFR_2 según la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga) para polipropileno y según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de carga) para polietileno, 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 sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero.

El MFR_2 de una fracción (B) producida en presencia de una fracción (A) se calcula utilizando los valores medidos de MFR_2 de la fracción (A) y la mezcla recibida después de la producción de la fracción (B) ("final"):

$$\frac{1}{(\log_{10} MFR_2 (final))} = \frac{\text{peso de la fracción (A)}}{(\log_{10} MFR_2 (A))} + \frac{\text{peso de la fracción (B)}}{(\log_{10} MFR_2 (B))}$$

c) Solubles en xileno y fase amorfa

La fracción de solubles en xileno (XCS), tal como se ha definido y descrito en la presente invención, se determina de la siguiente manera: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se dejó reposar durante 30 minutos a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90°C hasta alcanzar un peso constante. La fracción de solubles en xileno (% en peso) se puede determinar, a continuación, de la siguiente manera:

$$XCS = (100 \times m_1 \times v_0)/(m_0 \times v_1),$$

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (g), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen

inicial (ml) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (ml).

La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es entonces igual al 100 % en peso menos XCS.

- 5 La solución del segundo matraz de 100 ml se trató con 200 ml de acetona con agitación vigorosa. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 90°C. Esta solución se puede utilizar para determinar la parte amorfa (AM) del polímero (% en peso) utilizando la siguiente ecuación:

$$AM = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

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

d) Contenido de comonomero

- 15 Se utilizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para cuantificar la cantidad de comonomero. La calibración se consiguió mediante la correlación con el contenido de comonomero, determinado mediante espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN).

- 20 El procedimiento de calibración basado en los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia cuantitativa de ^{13}C -RMN se llevó a cabo de la manera convencional, bien documentada en la literatura.

La cantidad de comonomero (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 de comonomero, R es la absorbancia máxima definida como la altura de pico del pico de referencia y k_1 y k_2 son las constantes lineales obtenidas mediante la calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm^{-1}) o de tipo bloque (720 cm^{-1}). La absorbancia a 4.324 cm^{-1} se utilizó como banda de referencia.

e) Temperatura de fusión, entalpía de fusión, temperatura de cristalización

- 35 Las temperaturas de fusión $T_{f,1}$ y $T_{f,2}$, las entalpías de fusión $H_{f,1}$ y $H_{f,2}$ y la temperatura de cristalización T_c se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de $3 \pm 0,5$ mg, según la norma ISO 11357-3:1999. Las temperaturas de cristalización y de fusión, así como las entalpías, se obtienen durante barridos de enfriamiento y calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 30°C y 225°C . Las temperaturas de fusión y cristalización se toman como los picos de las endotermas y exotermas, mientras que las entalpías se obtienen de la integración de dichos picos.

De esta manera, $T_{f,1}$ y $H_{f,1}$ muestran las propiedades caloríficas de la fase dispersada, incluyendo, opcionalmente, el polietileno de baja densidad combinado, y $T_{f,2}$ y $H_{f,2}$ muestran las propiedades caloríficas de la fase matriz de la composición de polipropileno heterofásico.

- 45 f) Resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca

El impacto de tipo Charpy con muesca se mide según la norma ISO 179/1eA a $+23^\circ\text{C}$, y a 0°C y -20°C utilizando una muestra de ensayo moldeada por inyección ($80 \times 10 \times 4$ mm), fabricada según la norma ISO 1873.

- 50 g) Resistencia a la tracción, módulo de elasticidad

La resistencia a la tracción, incluyendo el esfuerzo de tracción en el límite elástico, la deformación en el límite elástico y el alargamiento a la rotura, se mide según la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta de $50\text{ mm}/\text{min}$). El módulo de elasticidad se mide según la norma ISO 527-1 (velocidad de cruceta de $1\text{ mm}/\text{min}$) utilizando muestras moldeadas por inyección según la norma ISO 527-2(1B), fabricadas según la norma EN ISO 1873-2 (en forma de hueso de perro de 4 mm de grosor).

- 60 h) Turbidez

La turbidez y la transparencia se determinan a partir de muestras de placa moldeadas por inyección de 1 mm o 2 mm según la norma ASTM D1003.

- 65 i) Viscosidad intrínseca (IV)

El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de IV, por ejemplo,

de la fase amorfa se midieron según la norma ISO 1628-3.

j) Agente de nucleación soluble

- 5 Los procedimientos para la determinación de la disolución y recristalización han sido descritos, por ejemplo, por Kristiansen y otros, en *Macromolecules* 38 (2005), páginas 10.461-10.465, y por Balzano y otros, en *Macromolecules* 41 (2008), páginas 5.350-5.355. En detalle, la disolución y la recristalización se pueden controlar mediante reología de fusión en modo dinámico, tal como se define en la norma ISO 6271-10:1999.

10 Ejemplos

Se han producido dos composiciones de polipropileno heterofásico en tres reactores conectados en serie. Las propiedades de los productos obtenidos en los reactores individuales, incluyendo las resinas finales, se indican en la tabla 1.

15 El catalizador utilizado en los procedimientos de polimerización fue el catalizador BCF20P comercial (catalizador de Ti-Ziegler-Natta al 1,9% en peso, tal como se describe en el documento EP 591224) de Borealis con trietil aluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxisilano como donador. La relación Al/donador D fue de 5,0. Antes del procedimiento de polimerización en sí, el catalizador se prepolimerizó en un reactor de tanque agitado en propileno líquido a una temperatura de 30°C, una presión de 5.300 kPa y un tiempo de residencia de 0,29 h.

20 En cada uno de dichos ejemplos, la primera fracción se ha producido en un reactor de bucle a una temperatura de 75°C, una presión de 5.700 kPa y un tiempo de residencia de 0,35 h, las fracciones dos y tres se han producido en reactores de fase gaseosa. Para la fracción dos, se utilizó una temperatura de 85°C, una presión de 2.600 kPa y un tiempo de residencia de 2,2 h. Para la fracción tres, se variaron los parámetros entre las resinas 1 y 2, utilizando una temperatura de 84°C, una presión de 1.750 kPa y un tiempo de residencia de 0,92 h para la resina 1 y una temperatura de 70°C, una presión de 1.900 kPa y un tiempo de residencia de 0,88 h para la resina 2. La alimentación de hidrógeno y las proporciones de comonomero se ajustaron en consecuencia para llegar a las composiciones deseadas, tal como se indica en la tabla 1.

30 Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales, naturalmente, no se miden sobre el material homogeneizado, sino sobre muestras del reactor (muestras puntuales). Las propiedades de la resina final se miden sobre el material homogeneizado, el MFR₂ sobre gránulos fabricados del mismo en un procedimiento de mezcla por extrusión, tal como se describe a continuación.

35 La distribución entre el reactor de bucle y el primer reactor de fase gaseosa se indica en la tabla 1. El peso relativo de la fracción tres, producida en el segundo reactor de fase gaseosa se puede derivar del contenido de solubles en xileno (XCS): la fracción tres es una fracción de caucho que es soluble en xileno. La diferencia con el valor de las dos primeras fracciones proporciona información sobre el peso relativo de dicha fracción de caucho.

40 Ambas resinas se mezclaron en una extrusora de doble tornillo con el 0,1% en peso de pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, (No. CAS. 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010), suministrado por BASF AG., el 0,1% en peso de Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato (No. CAS. 31570-04-4, nombre comercial Irgafos 168), suministrado por BASF AG, y el 0,05% en peso de estearato de calcio (No. CAS 1592-23-0), suministrado por Croda Polymer Additives.

Tabla 1:

	Resina 1	Resina 2
Reactor de bucle		
MFR ₂ /g/10 min/IV/dl/g	92/1,05	93/1,05
Solubles en xileno/% en peso	1,7	2,0
Contenido de etileno/% en peso	0,0	0,0
Distribución/% en peso	40,9	40,7
Reactor de fase gaseosa GPR ₁		
MFR ₂ /g/10 min/IV/dl/g	28/1,30	25/1,35
Solubles en xileno/% en peso	2,2	2,2
Contenido de etileno/% en peso	1,2	1,3
Distribución/% en peso	59,1	59,3
Reactor de fase gaseosa GPR ₂		
MFR ₂ /g/10 min	23	23
Solubles en xileno/% en peso	12,9	8,4
Fase amorfa X _{SAM}	13,8	6,0
Contenido de etileno X _{SAM} / % en peso	27,9	48,7
Viscosidad intrínseca X _{SAM} /dl/g	1,5	1,75
Contenido de etileno/% en peso	3,3	5,1
Resina final		

	Resina 1	Resina 2
MFR ₂ /g/10 min (pellet)	23	21
Solubles en xileno/% en peso	10,3	7,9
Fase amorfa X _{SAM}	8,2	6,2
Contenido de etileno X _{SAM} /% en peso	28,8	52,0
Viscosidad intrínseca X _{SAM} /dl/g	1,5	1,8
Contenido de etileno/% en peso	3,2	5,6

Cada una de las resinas 1 y 2 forma la base de una serie de ejemplos. Los resultados analíticos se muestran en las tablas 2 a 6. Las dos resinas 1 y 2 se analizaron sin aditivos adicionales (ejemplos comparativos 1 y 2) y después de la adición de dos agentes de α -nucleación diferentes, pero sin la adición de una fracción de polietileno de baja densidad (ejemplos comparativos 3, 4, 5 y 6). Para los ejemplos de la presente invención, se han añadido tres cantidades diferentes de una fracción de polietileno de baja densidad a ambas resinas 1 y 2 y ambos dos agentes de α -nucleación, dando lugar a doce ejemplos de la presente invención (ejemplos 1 a 12). Todas las etapas de mezcla se llevaron a cabo en extrusoras de doble tornillo.

- 5
- 10 -Millad 3988 (suministrado por Milliken Inc.) es 1,3:2,4 Bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, No. CAS 135861-56-2.

Irgaclear XT 386 (suministrado por Ciba) es N-[3,5-bis-(2,2-dimetilpropionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida, No. CAS 745070-61-5.

- 15 CA9150 es un homopolímero de etileno de baja densidad de un procedimiento a alta presión que tiene un MFR₂ a 190°C de 15 g/10 min y una densidad de 915 kg/m³ y está disponible comercialmente en Borealis.

Tabla 2: Resinas sin agente de nucleación

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 3
Base	Resina 1	Resina 2
CA9150/% en peso	0,0	0,0
MFR ₂ /g/10 min	23	21
T _{f,1} /°C	102	120
T _{f,2} /°C	160	160
H _{f,1} /J/g	0,2	0,2
H _{f,2} /J/g	93,2	94,0
T _d /°C	122	123
Charpy/kJ/m ² , 23°C	4,9	3,4
Charpy/kJ/m ² , 0°C	2,1	2,0
Charpy/kJ/m ² , -20°C	-	-
Módulo de elasticidad/MPa	1438	1545
Turbidez/%, placas de 1 mm	-	-
Turbidez/%, placas de 2 mm	-	-

- 20 Tabla 3: Resina 1 con 1.700 ppm de Millad 3988

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
CA9150/% en peso	0	3	5	10
MFR ₂ /g/10 min	22	22	22	22
T _{f,1} /°C	102	102	102	102
T _{f,2} /°C	162	162	162	162
H _{f,1} /J/g	0,2	0,7	1,7	5,9
H _{f,2} /J/g	93,8	94,4	92,7	89,6
T _d /°C	127	127	128	127
Charpy/kJ/m ² , 23°C	4,5	5,0	5,2	5,8
Charpy/kJ/m ² , 0°C	2,3	2,8	2,6	2,7
Charpy/kJ/m ² , -20°C	1,5	1,6	1,3	1,6
Módulo de elasticidad/MPa	1488	1538	1417	1302
Turbidez/%, placas de 1 mm	88	52	41	28
Turbidez/%, placas de 2 mm	98	83	71	56

Tabla 4: Resina 1 con 200 ppm de Irgaclear XT 386

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
CA9150/% en peso	0	3	5	10
MFR ₂ /g/10 min	22	22	22	22
T _{f,1} /°C	102	102	102	102
T _{f,2} /°C	162	161	162	162
H _{f,1} /J/g	0,2	0,8	2,0	5,7
H _{f,2} /J/g	94,5	92,5	91,0	89,4

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
T _c /°C	127	127	127	126
Charpy/kJ/m ² , 23°C	4,7	5,3	5,5	6,4
Charpy/kJ/m ² , 0°C	2,7	2,7	2,8	2,9
Charpy/kJ/m ² , -20°C	-	-	-	-
Módulo de elasticidad/MPa	1533	1476	1448	1349
Turbidez/%, placas de 1 mm	87	54	42	23
Turbidez/%, placas de 2 mm	99	87	79	60

Tabla 5: Resina 2 con 1.700 ppm de Millad 3988

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
CA9150/% en peso	0	3	5	10
MFR ₂ /g/10 min	21	21	20	20
T _{f,1} /°C	120	105	105	105
T _{f,2} /°C	162	162	162	162
H _{f,1} /J/g	0,2	0,8	1,9	3,9
H _{f,2} /J/g	94,5	96,2	91,1	89,8
T _c /°C	128	127	128	128
Charpy/kJ/m ² , 23°C	3,2	3,6	3,6	3,6
Charpy/kJ/m ² , 0°C	2,4	2,4	2,3	2,3
Charpy/kJ/m ² , -20°C	1,8	1,8	1,7	1,7
Módulo de elasticidad/MPa	1572	1525	1550	1550
Turbidez/%, placas de 1 mm	92	67	73	78
Turbidez/%, placas de 2 mm	99	93	96	96

Tabla 6: Resina 2 con 200 ppm de Irgaclear XT 386

	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
CA9150/% en peso	0	3	5	10
MFR ₂ /g/10 min	21	21	20	20
T _{f,1} /°C	120	105	105	105
T _{f,2} /°C	161	162	161	162
H _{f,1} /J/g	0,2	0,9	2,0	5,5
H _{f,2} /J/g	93,5	92,0	89,5	88,3
T _c /°C	127	126	127	127
Charpy/kJ/m ² , 23°C	3,8	3,7	3,5	4,1
Charpy/kJ/m ² , 0°C	2,4	2,5	2,5	2,5
Charpy/kJ/m ² , -20°C	-	-	-	-
Módulo de elasticidad/MPa	1668	1653	1604	1505
Turbidez/%, placas de 1 mm	93	80	63	33
Turbidez/%, placas de 2 mm	99	98	95	75

5 Los ejemplos, según la presente invención, muestran propiedades ópticas mejoradas, disminuyendo la turbidez al aumentar la cantidad de polietileno de baja densidad y buenas propiedades mecánicas, con un módulo de elasticidad de más de 1.300 MPa a propiedades de impacto aceptables.

10 Mediante la comparación de los ejemplos de las tablas 3 a 6, se puede observar que después de la combinación de la resina 2, que tiene un contenido de comonomero de etileno en la fase amorfa del 52,0% en peso, la T_{f,1} del polietileno de baja densidad disminuye (ejemplos comparativos 5-6, ejemplos 7-12), mientras que la T_{f,1} de la resina 1, que tiene un contenido de comonomero de etileno en la fase amorfa del 28,8% en peso, permanece constante después de la combinación con el polietileno de baja densidad (ejemplos comparativos 7-8, ejemplos 1-6).

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno heterofásico, que comprende:
 5 (A) del 30% al 60% en peso de una fracción de homopolímero de propileno,
 (B) del 30% al 60% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno, en la que el comonomero es etileno o una α -olefina con de 4 a 8 átomos de carbono y el contenido de comonomero de dicha fracción de copolímero aleatorio está comprendido entre el 0,5% y el 3,5% en peso,
 10 (C) del 2% al 15% en peso de una fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina, en la que el comonomero es una α -olefina de 3 a 8 átomos de carbono y el contenido de etileno de dicha fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina está comprendido entre el 20% y el 60% en peso,
 (D) del 3% al 20% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad comprendida entre 905 kg/m³ y 920 kg/m³, y
 (E) del 0,001% al 1,0% en peso de un agente de α -nucleación,
 15 en la que la fracción de solubles en xileno XCS de la composición de polipropileno heterofásico no es superior al 14,5% en peso y el módulo de elasticidad de la composición de polipropileno heterofásico es, como mínimo, de 1.200 MPa.
2. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1, en la que el comonomero de la fracción de copolímero aleatorio de propileno (B) es etileno.
 20
3. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el comonomero de la fracción de copolímero elastomérico de etileno- α -olefina (C) es propileno.
4. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 3, en la que la cantidad de la fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno (C) está en el intervalo del 3% al 10% en peso.
 25
5. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un MFR₂, como mínimo, de 10 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133 a una carga de 2,16 kg y una temperatura de 230°C.
 30
6. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno heterofásico incluye una fase amorfa como fracción analítica que tiene una viscosidad intrínseca de 0,8 dl/g a 2,0 dl/g, determinada según la norma 1628-3.
7. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno heterofásico incluye una fase amorfa como fracción analítica que tiene un contenido de etileno del 25% en peso al 65% en peso, determinado mediante espectroscopia FTIR.
 35
8. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción de homopolímero o copolímero de etileno (D) tiene un contenido de etileno, como mínimo, del 80% en moles.
 40
9. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
 45 (A) del 30% al 60% en peso de una fracción de homopolímero de propileno,
 (B) del 30% al 60% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno, en la que el comonomero es etileno y el contenido de etileno de dicha fracción de copolímero aleatorio está comprendido entre el 1,5% y el 3,5% en peso,
 (C) del 3% al 10% en peso de una fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno, en la que el contenido de etileno de dicha fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno está comprendido entre el 20% y el
 50 60% en peso,
 (D) del 5% al 15% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene un contenido de etileno, como mínimo, del 80% en moles y una densidad comprendida entre 905 kg/m³ y 920 kg/m³, y
 (E) del 0,01% al 0,5% en peso de un agente de α -nucleación,
 55 en la que la fracción de solubles en xileno XCS de la composición de polipropileno heterofásico no es superior al 12% en peso.
10. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de α -nucleación es un agente de nucleación soluble.
- 60 11. Utilización de una composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de artículos moldeados.
12. Artículo que comprende una composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
 65

ES 2 620 135 T3

13. Artículo, según la reivindicación 12, en el que el artículo es un artículo moldeado por inyección que tiene un grosor promedio de pared de 2 mm o menos.

5 14. Artículo, según la reivindicación 13, que tiene una turbidez inferior al 60%, cuando se determina según la norma ASTM D 1033 sobre una pieza moldeada por inyección de 1 mm de grosor.