

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 883**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 23/14</b>	(2006.01)
<b>C08F 10/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 297/08</b>	(2006.01)
<b>C08F 110/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/10</b>	(2006.01)
<b>E05D 1/02</b>	(2006.01)
<b>F16C 11/12</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2011 PCT/EP2011/067402**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12045782**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11764224 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2625223**

54 Título: **Polipropileno con propiedades de bisagra integral**

30 Prioridad:

**06.10.2010 EP 10186753**

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

**16.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KHEIRANDISH, SAEID;  
DOSHEV, PETAR;  
REISECKER, MICHAEL;  
FRIEL, DAVID y  
SIMON, SYBILLE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 629 883 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 con propiedades de bisagra integral

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno que es útil para la preparación de una bisagra de plástico, y a un artículo que comprende una bisagra de plástico de este tipo.

- 5 Una bisagra de plástico, con frecuencia también denominada bisagra integral, es una conexión integrada y flexible entre dos piezas de una pieza de polímero moldeado, lo que permite que se doblen a lo largo de la línea de la bisagra. Con respecto a la selección de los materiales poliméricos apropiados, hay que tener en cuenta que no son útiles las bisagras fabricadas de polímeros frágiles tales como poliestireno o policarbonato y que se romperán después de algunos ciclos de flexión. Los polímeros utilizados frecuentemente son el polipropileno, el polietileno o el polioximetileno. Se proporciona más información sobre las bisagras integrales o de plástico en Polypropylene: An A-Z Reference, editado por J. Karger-Kocsis, 1999 (Kluwer Publishers), pp. 383-391, "Living or plastic hinges", I. Naundorf y P. Eyerer.
- 10

Normalmente, las bisagras de plástico se preparan mediante moldeo por inyección (véase, por ejemplo Polypropylene Handbook, segunda edición (2005), p. 427, 7.3.1.7 "Living Hinges").

- 15 En principio, un polipropileno útil para la preparación de una bisagra de plástico debe tener una alta rigidez mientras mantiene la resistencia al impacto en un nivel suficientemente alto.

- Además, con respecto a la procesabilidad, se desea tener un polímero de baja viscosidad. Una propiedad importante a conseguir de la bisagra de plástico es una alta resistencia a la fatiga, es decir, el mantenimiento de propiedades mecánicas beneficiosas, incluso después de haber sometido la bisagra de plástico a un elevado número de ciclos de flexión. Como las propiedades mencionadas anteriormente, en cierta medida, están en conflicto entre sí, proporcionar un mejor equilibrio entre estas propiedades sigue siendo un reto.
- 20

El documento WO 2007/122239 A1 describe la preparación de un polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de 45 a 150 g/10 min. De acuerdo con el documento WO 2007/122239, el polipropileno es adecuado para la preparación de una bisagra integral.

- 25 El documento EP 1 484 345 se refiere a un proceso para la producción de un homo- o copolímero de propileno adecuado para la producción de películas y fibras, proceso que comprende la polimerización de monómeros de propileno o monómeros de propileno y uno o más tipos de comonómeros en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de Ziegler Natta de alto rendimiento, catalizador que comprende un componente en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño predeterminado.

- 30 El documento WO 2011/000557 se refiere a una composición de polipropileno de alta fluidez que comprende (A) una fracción de homopolímero de propileno de bajo peso molecular y (B) una fracción de copolímero de propileno de alto peso molecular, que tiene un contenido de comonómero no superior al 8 % en peso, en el que la relación entre el MFR<sub>2</sub> de la fracción (A) y el MFR<sub>2</sub> de la fracción (B) es de al menos 3 y en el que el MFR<sub>2</sub> de toda la composición es de al menos 5 g/10 min, con los valores de MFR<sub>2</sub> que se miden de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga), y a procesos para producir dichas composiciones y a artículos fabricados de las mismas.
- 35

Un objeto de la presente invención es proporcionar un polipropileno que tiene un mejor equilibrio entre la rigidez, la resistencia al impacto y la capacidad de procesamiento, y a partir del cual se puede preparar una bisagra de plástico de alta resistencia a la fatiga.

El objeto se consigue proporcionando un polipropileno que tiene

- 40 - un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de al menos 13 g/10 min,
- una cantidad de solubles en xileno XS del 6,0 % en peso o inferior, y
- una fracción cristalina, en la que del 10 % al 40 % de la fracción cristalina se funde en el intervalo de temperatura de 160 a 170 °C, tal como se determina por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST)

- 45 y que comprende unidades de comonómero derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C<sub>4-12</sub>, en la que el contenido de comonómero se encuentra en el intervalo del 1,5 % en peso al 4,0 % en peso con lo que el polipropileno contiene dos o más fracciones de polímero.

Como se discutirá en más detalle a continuación, en la presente invención se ha conseguido que un polipropileno

## ES 2 629 883 T3

cumpla simultáneamente con las propiedades que se han definido anteriormente, mostrando una alta rigidez mientras se mantiene la resistencia al impacto a un nivel suficientemente alto y con una viscosidad suficientemente baja a fin de proporcionar una mejor procesabilidad, en particular para el moldeo por inyección. Además, una bisagra integral preparada a partir de dicho polipropileno muestra unas mejores propiedades de comportamiento de bisagra.

- 5 El polipropileno es un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C<sub>4-12</sub>.

En una realización preferida, las unidades de comonomero se derivan de etileno.

El contenido de comonomero del polipropileno es del 4,0 % en peso o inferior, más preferentemente del 3,5 % en peso o inferior.

- 10 En una realización preferida, el contenido de comonomero del polipropileno está dentro del intervalo del 3,0 % en peso al 1,5 % en peso.

Preferentemente, el polipropileno tiene una temperatura de fusión de 146-164 °C, más preferentemente de 150 a 160 °C, incluso más preferentemente de 152 a 158 °C. La temperatura de fusión T<sub>m</sub> se mide mediante DSC como se describe a continuación (véase la Sección 7 con el título "Métodos de medición").

- 15 Como se ha indicado anteriormente, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es de al menos 13 g/10 min.

Preferentemente, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es de al menos 14 g/10 min, más preferentemente de al menos 16 g/10 min.

- 20 En una realización preferida, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno está dentro del intervalo de 13 g/10 min a 35 g/10 min, más preferentemente de 14 g/10 min a 30 g/10 min, incluso más preferentemente de 16 g/10 min a 25 g/10 min.

Como se ha indicado anteriormente, el polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno XS del 6,0 % en peso o inferior.

- 25 Como primera aproximación, la cantidad de solubles en xileno XS corresponde a la cantidad de cadenas de polímero de bajo peso molecular y/o baja estereoregularidad.

Preferentemente, el polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno XS del 5,5 % en peso o inferior, más preferentemente del 5,0 % en peso o inferior, incluso más preferentemente del 4,5 % en peso o inferior.

- 30 En una realización preferida, el polipropileno tiene una cantidad de solubles en xileno XS del 1,0 % en peso al 6,0 % en peso, más preferentemente del 1,0 % en peso al 5,5 % en peso, incluso más preferentemente del 1,5 % en peso al 5,5 % en peso, y lo más preferentemente del 2,0 % en peso al 4,5 % en peso.

Como se ha indicado anteriormente, el polipropileno tiene una fracción cristalina, en el que del 10 % al 40 % de la fracción cristalina se funde en el intervalo de temperatura de 160 a 170 °C, tal como se determina por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

- 35 Todas las áreas/partes del polipropileno, que están en estado cristalino forman juntas la "fracción cristalina" del polipropileno. Como es sabido por el experto, el polipropileno contiene áreas cristalinas de morfología laminar, en las que las laminillas de estas áreas varían en espesor. Las laminillas cristalinas que difieren en espesor también diferirán en cuanto a la temperatura de fusión. Un aumento en el espesor laminar dará lugar a un aumento de la temperatura de fusión. Los materiales de polipropileno que difieren en la distribución del espesor laminar también difieren en sus propiedades finales.

- 40 La técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST) proporciona información sobre la distribución del espesor laminar. El método de medición precisa se especifica en la sección de ejemplos (véase la Sección 6 con el título "Métodos de medición").

- 45 Preferentemente, al menos el 15 %, más preferentemente al menos el 17 %, incluso más preferentemente al menos el 19 % de la fracción cristalina del polipropileno se funde en el intervalo de temperatura de 160 a 170 °C, tal como se determina por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

En una realización preferida, del 15 % al 35 %, incluso más preferentemente del 17 % al 27 % de la fracción

cristalina del polipropileno se funde en el intervalo de temperatura de 160 a 170 °C, tal como se determina por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST).

En la presente invención, el polipropileno contiene dos o más fracciones de polímero.

5 Como se discutirá a continuación con más detalle, preferentemente se obtiene un polímero de ese tipo compuesto de dos o más fracciones preparando una primera fracción de polímero en una primera etapa de polimerización, transfiriendo posteriormente la primera fracción al siguiente reactor de polimerización, en el que se prepara la segunda fracción en presencia de la primera fracción, seguido opcionalmente por una o más etapas adicionales de polimerización en otros reactores.

10 En una realización preferida, el polipropileno comprende una primera fracción de polímero de propileno F1 y una o más fracciones de polímero de propileno, en la que

- la primera fracción F1 contiene unidades de comonomero derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>,
- la relación de la cantidad de unidades de comonomero de la primera fracción F1 a la cantidad de unidades de comonomero del polipropileno es inferior a 1,0, y
- 15 – la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es de 3,0 o inferior.

Preferentemente, la relación de la cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de la primera fracción F1 a la cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno del polipropileno es inferior a 1,0.

20 En una realización preferida, la relación de la cantidad de unidades de comonomero, preferentemente unidades de comonomero derivadas de etileno, de la primera fracción F1 a la cantidad de unidades de comonomero, preferentemente unidades de comonomero derivadas de etileno, del polipropileno está dentro del intervalo de 0,1 a 1,0, más preferentemente de 0,2 a 0,9, incluso más preferentemente de 0,5 a 0,8.

Preferentemente, la cantidad de unidades de comonomero, preferentemente unidades de comonomero derivadas de etileno, de la primera fracción F1 está dentro del intervalo del 0,8 % en peso al 3,0 % en peso, más preferentemente del 1,0 % en peso al 2,5 % en peso.

25 Preferentemente, la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción F1 al índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno es de 2,5 o inferior, más preferentemente de 2,0 o inferior, incluso más preferentemente de 1,5 o inferior.

30 En una realización preferida, la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción F1 al índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) del polipropileno está dentro del intervalo de 0,5 a 3,0, más preferentemente de 0,6 a 2,0, aún más preferentemente de 1,05 a 1,5.

Preferentemente, el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción F1 está dentro del intervalo de 13 g/10 min a 35 g/10 min, más preferentemente de 14 g/10 min a 30 g/10 min, incluso más preferentemente de 16 g/10 min a 25 g/10 min.

35 En una realización preferida, la primera fracción F1 tiene una cantidad de solubles en xileno XS del 1,0 % en peso al 6,0 % en peso, más preferentemente del 1,5 % en peso al 5,0 % en peso.

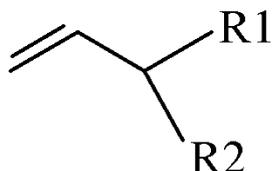
En la presente invención, es posible que el polipropileno comprenda solo una fracción más de polímero de propileno F2, es decir, el polipropileno es una mezcla de dos fracciones de polímero diferentes. Como alternativa, la composición de polipropileno adicionalmente puede contener una tercera o incluso una cuarta fracción de polímero.

40 Como se discutirá a continuación con más detalle, la primera fracción F1 del polipropileno se prepara preferentemente en un reactor de bucle, y posteriormente se transfiere a un reactor de fase gaseosa en el que se prepara la segunda fracción F2 (es decir, la denominada "mezcla del reactor").

Preferentemente, la relación en peso de la primera fracción F1 a las una o más fracciones de polímero de propileno adicionales se encuentra dentro del intervalo de 30/70 a 70/30, más preferentemente de 40/60 a 60/40.

45 En una realización preferida, el polipropileno comprende un agente alfa-nucleante (es decir, un agente de nucleación que favorece/apoya la formación de la fase cristalina alfa). En la presente invención, es posible utilizar aquellos agentes alfa-nucleantes que conocidos comúnmente para el experto.

Según una realización preferida, el agente alfa-nucleante es un agente alfa-nucleante polimérico que comprende unidades de monómero derivadas de un compuesto de vinilo de la siguiente fórmula química



5 en la que  $R_1$  y  $R_2$  independientemente entre sí representan un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, o  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un sistema de anillo saturado, insaturado o aromático.

Preferentemente,  $R_1$  y  $R_2$  independientemente entre sí representan un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , más preferentemente un grupo alquilo  $C_{1-4}$ , o un grupo cicloalquilo de 5 o 6 miembros (ciclopentilo, ciclohexilo).

De acuerdo con otra realización preferida,  $R_1$  y  $R_2$  juntos forman un grupo cicloalquilo de 5 o 6 miembros.

10 Preferentemente, el compuesto de vinilo se selecciona del grupo que consiste en vinil ciclohexano, vinil ciclopentano, vinil 2-metil ciclohexano y vinil norbornano, 3-metil-1-penteno, estireno, p-metil-estireno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, o cualquier mezcla de los mismos.

Preferentemente, al menos el 90 % en moles, más preferentemente el 100 % en moles de las unidades monoméricas del agente alfa-nucleante polimérico se derivan del compuesto de vinilo.

15 Se puede encontrar más información sobre el agente alfa-nucleante polimérico, por ejemplo, en el documento WO 99/24479, el documento WO 00/68315 y el documento EP 1 818 365 A1.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para preparar el polipropileno como se ha definido anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización.

20 En una realización preferida, se prepara una primera fracción de polímero de propileno F1 en una primera etapa y posteriormente se transfiere a un reactor de polimerización R2 donde en una segunda etapa se prepara una fracción de polímero de propileno adicional.

Con respecto a las propiedades preferidas de la primera fracción de polímero F1, se puede hacer referencia a los enunciados ya proporcionados anteriormente.

Preferentemente, la primera etapa comprende la polimerización en un reactor de suspensión R1, tal como un reactor de bucle.

25 Como es sabido por el experto, un reactor de suspensión es un tipo de reactor que se usa frecuentemente en procesos de polimerización, ya sea solo o en combinación con reactores adicionales, tales como otros reactores de suspensión o reactores de fase gaseosa. El medio de reacción en un reactor de suspensión es un hidrocarburo ligero saturado (especialmente para la fabricación de polietileno) o monómero líquido, como el propileno (para la fabricación de polipropileno).

30 Las condiciones apropiadas de proceso (temperatura, presión, etc.) para ajustar las propiedades del polímero tales como el índice de fluidez o el contenido de comonómero son conocidas para el experto o se pueden verificar fácilmente con experimentación de rutina.

35 Con respecto a los intervalos preferidos para el índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg), el contenido de comonómero, y los solubles en xileno de la primera fracción F1, se puede hacer referencia a la descripción proporcionada anteriormente.

Opcionalmente, la primera etapa puede incluir la pre-polimerización en un reactor de prepolimerización PR, seguida de polimerización en el reactor de suspensión R1. Si se utiliza dicho reactor de pre-polimerización PR en combinación con el reactor de suspensión R1 en la primera etapa, el polímero obtenido directamente después del reactor de bucle representa entonces la primera fracción de polímero de propileno F1.

40 El reactor de polimerización R2 puede ser un reactor de suspensión tal como un reactor de bucle, o un reactor de fase gaseosa. En una realización preferida, el reactor R2 es un reactor de fase gaseosa.

Después de la segunda etapa, el proceso de la presente invención puede comprender además etapas en las que se preparan fracciones de polímero de propileno adicionales.

Preferentemente, el reparto entre la primera etapa y la segunda etapa está dentro del intervalo de 30/70 a 70/30, más preferentemente de 40/60 a 60/40.

- 5 Esto significa que la relación en peso de la primera fracción de polímero de propileno F1 preparada en la primera etapa a la fracción de polímero de propileno preparada adicionalmente en la segunda etapa preferentemente es de 30/70 a 70/30, más preferentemente de 40/60 a 60/40.

10 En el proceso de la presente invención, se puede utilizar cualquier catalizador estéreo específico para la polimerización de propileno, que preferentemente es capaz de catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500 a 10.000 kPa, en particular de 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110 °C, en particular de 60 a 110 °C.

15 En una realización preferida, el catalizador comprende un catalizador de Ziegler-Natta. Un catalizador preferido de la presente invención se describe en la patente EP 0 591 224 que desvela un método para preparar una composición pro-catalítica a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico que contiene al menos cinco átomos de carbono. De acuerdo con la patente EP 0 591 224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, con lo cual los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico intercambian sus posiciones.

Como alternativa, también pueden utilizarse catalizadores de sitio único tales como catalizadores de metalloceno.

20 Los donadores externos adecuados incluyen dicitlopentildimetoxisilano (donador D), ciclohexilmetildimetoxisilano (donador C), dietilaminotrietoxisilano (donador U).

La relación de Al/Do puede variar en gran medida. Cuanto mayor sea la relación, mejor es la respuesta al H<sub>2</sub> permitiendo de este modo la producción de polímeros con valores de MFR<sub>2</sub> más altos, con lo que por tanto se obtiene una procesabilidad superior.

25 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona un artículo que comprende una bisagra de plástico o integral que comprende el polipropileno como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso del polipropileno como se ha descrito anteriormente para la preparación de una bisagra de plástico o integral.

Preferentemente, la bisagra de plástico se prepara mediante moldeo por inyección.

La presente invención se describirá ahora con más detalle haciendo referencia a los siguientes Ejemplos.

## 30 Ejemplos

### I. Métodos de medición

Si no se indica lo contrario, los parámetros mencionados en la presente invención se miden con los siguientes métodos de medición.

#### 1. Índice de fluidez MFR

35 El índice de fluidez se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg (MFR 2,16 kg/230 °C).

#### 2. Módulo de tracción

40 El módulo de tracción se determinó de acuerdo con la norma ISO 527-2/1 B a 1 mm/min y a 23 °C. Para determinar la tensión en el límite elástico y la deformación en el límite elástico, se utilizó una velocidad de 50 mm/min. El módulo de tracción se determinó sobre muestras de ensayo de un espesor de 4 mm de acuerdo con la norma ISO 527-2/1B. Las muestras de ensayo moldeadas por inyección se preparan de acuerdo con la norma ISO 1873-2.

#### 3. Resistencia al impacto Charpy

La resistencia al impacto Charpy se determinó de acuerdo con la norma ISO 179/1eA sobre muestras de ensayo moldeadas por inyección realizadas de acuerdo con la norma ISO 1873-2. La dimensión de la muestra de ensayo

fue de 80 x 10 x 4 mm.

#### 4. Cantidad de solubles en xileno XS

La XS se determinó como sigue:

- 5 2,0 g de polímero se disolvió en 250 ml de p-xileno a 135 °C con agitación. Después de 30 ± 2 minutos la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se dejó sedimentar durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °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 corriente de nitrógeno y el residuo se secó a vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

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

10 en la que

m<sub>0</sub> = cantidad de polímero inicial (g)  
 m<sub>1</sub> = peso de residuo (g)  
 v<sub>0</sub> = volumen inicial (ml)  
 v<sub>1</sub> = volumen de muestra analizada (ml)

#### 15 5. Contenido de comonómeros

Se utilizó la espectroscopía cuantitativa de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) para cuantificar la cantidad de comonómeros. La calibración se consigue por correlación al contenido de comonómero determinado por espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN).

20 El proceso de calibración basado en los resultados obtenidos a partir de la espectroscopía cuantitativa de RMN <sup>13</sup>C se llevó a cabo de la manera convencional bien documentada en la bibliografía.

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

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

25 en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonómero, R la absorbancia máxima definida como la altura máxima 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 de tipo aleatorio (730 cm<sup>-1</sup>) o de bloque (720 cm<sup>-1</sup>). La absorbancia a 4324 cm<sup>-1</sup> se utilizó como banda de referencia.

#### 6. Técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST)

30 La cristalización isotérmica para el análisis SIST se realizó en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) DSC Q 2000 (TA Instruments) en muestras de 3 ± 0,5 mg.

- (i) Las muestras se fundieron a 225 °C durante 5 min,  
 (ii) a continuación se enfrió con 80 °C/min a 145 °C  
 (iii) se mantuvieron durante 2 horas a 145 °C,  
 (iv) a continuación se enfrió con 80 °C/min a 135 °C  
 35 (v) se mantuvieron durante 2 horas a 135 °C,  
 (vi) a continuación se enfrió con 80 °C/min a 125 °C  
 (vii) se mantuvieron durante 2 horas a 125 °C,  
 (viii) a continuación se enfrió con 80 °C/min a 115 °C  
 (ix) se mantuvieron durante 2 horas a 115 °C,  
 40 (x) a continuación se enfrió con 80 °C/min a 105 °C  
 (xi) se mantuvieron durante 2 horas a 105 °C.

45 Después de la última etapa, la muestra se enfrió con 80 K/min a -10 °C y se obtuvo la curva de fusión (termograma) por calentamiento de la muestra enfriada a una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta 200 °C. Todas las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno. El flujo de calor se registra como una función de la temperatura (termograma) y se evalúa a través de los valores de entalpía de fusión (ΔH<sub>m</sub> (T<sub>i</sub>)) de las fracciones de fusión en un intervalo dado de temperatura (T<sub>i</sub>). Los valores individuales se obtienen por integración del termograma de fusión

dentro de los siguientes intervalos de temperatura (Ti):

50 a 60 °C; 60 a 70 °C; 70 a 80 °C; 80 a 90 °C; 90 a 100 °C; 100 a 110 °C; 110 a 120 °C; 120 a 130 °C; 130 a 140 °C; 140 a 150 °C; 150 a 160 °C; 160 a 170 °C; 170 a 180 °C; 180 a 190 °C; 190 a 200 °C. Se obtiene la entalpía total de fusión ( $\Delta H_m$ ) mediante la integración del termograma de fusión desde el inicio al punto final.

5 El valor de % de fracción cristalina (véase la Tabla 2) en un intervalo dado de temperatura (Ti) se calcula como

$$\Delta H_m \text{ Ti} / \Delta H_m * 100 \quad (1)$$

## 7. Temperatura de fusión

La temperatura de fusión Tm se midió mediante DSC tal como se describe a continuación:

10 La Tm se midió por calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de  $3 \pm 0,5$  mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante exploraciones de enfriamiento y calentamiento a 10 K/min entre -10 °C y 210 °C. La temperatura de fusión se tomó como los picos de las endotermias.

## II. Muestras preparadas

15 En el Ejemplo de la invención EI1, se preparó un polipropileno compuesto de dos fracciones de polímero. La primera fracción se prepara en un reactor de bucle y posteriormente se transfiere a un reactor de fase gaseosa, en el que la segunda fracción se prepara en presencia de la primera fracción. El polipropileno tenía un contenido de comonomero de etileno del 2,0 % en peso. Reparto entre el reactor de bucle y de fase gaseosa: 60/40.

En el Ejemplo comparativo EC1, la composición de polipropileno se preparó en un reactor de bucle. El polipropileno tenía un contenido de comonomero de etileno del 3,9 % en peso.

20 El catalizador usado para todos los ejemplos era un catalizador de Ti-Ziegler-Natta al 1,9 % en peso como se describe en la patente EP 0 591 224 con trietil-aluminio (TEA) como co-catalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donador. La relación de aluminio a donador era de 15 mol/mol.

En la siguiente Tabla 1, se resumen las propiedades de los materiales de polipropileno.

Tabla 1: Propiedades de las muestras de polipropileno

		Ejemplo EI1	Ejemplo Comp. EC1
Bucle	MFR (230 °C, 2,16 kg) [g/10 min]	19	14
	C2 [% en peso]	1,3	3,9
Reactor	Solubles en xileno [% en peso]	3	6,5
Final	MFR (230 °C, 2,16 kg) [g/10 min]	17	14
	Solubles en xileno [% en peso]	3,1	6,5
	C2 [% en peso]	2	3,9
	Temperatura de fusión Tm [° C]	155	
	Porcentaje de fusión de la fracción cristalina en el intervalo de temperatura de 160 a 170 °C [%]	21,37	3,49
	Módulo de tracción [MPa]	1556	1319
	R. al impacto Charpy 23 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	4,4	5,0

## ES 2 629 883 T3

		Ejemplo E11	Ejemplo Comp. EC1
	R. al impacto Charpy 0 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	1,6	1,3

En la Tabla 2, se muestran los datos de la SIST de las muestras de los E11 y EC1.

Tabla 2: Datos de la SIST de E11 y EC1

Intervalo de T (°C)	Ejemplo de la Invención E11		Ejemplo Comparativo EC1	
	$\Delta H$ (J/g)	% de fusión de la fracción cristalina en el intervalo de T indicado	$\Delta H$ (J/g)	% de fusión de la fracción cristalina en el intervalo de T indicado
50-60	0	0,00	0,1531	0,15
60-70	0,4975	0,45	0,5546	0,56
70-80	0,8533	0,77	1,122	1,13
80-90	1,417	1,28	1,826	1,83
90-100	1,792	1,62	2,398	2,41
100-110	1,606	1,45	2,039	2,05
110-120	3,667	3,32	4,988	5,01
120-130	6,993	6,32	10,19	10,23
130-140	11,81	10,68	17,52	17,59
140-150	22,68	20,51	23,39	23,48
150-160	35,65	32,23	31,97	32,09
160-170	23,64	21,37	3,474	3,49
170-180	0	0,00	0	0,00
> 180	0	0,00	0	0,00
	110,6058	100	99,6247	100

- 5 De cada uno de estos materiales de polipropileno, se prepararon 400 tapones que comprenden una bisagra integral mediante moldeo por inyección.

Condiciones de moldeo:

Máquina de moldeo por inyección:

Engel, 350 t

10

Molde: molde de 16 cavidades

Temperatura de fusión: 210 °C,

Presión de inyección: 900 bares (90 MPa)

Tiempo de mantenimiento: 2 s

Presión de mantenimiento: 390 bar, disminución a 314 bar (39 a 31,4 MPa)

Los artículos moldeados consistieron en tapones dosificadores de apertura rápida con una bisagra integral sesgada integral. Los artículos moldeados tenían un diámetro exterior de 40 mm y un espesor medio de pared de 1 mm. La bisagra de película integral tenía un espesor medio de 0,5 mm. La longitud de flujo de la película de bisagra varió de 1 mm ( $f_{l_{\min}}$ ) en su centro simétrico a 9 mm ( $f_{l_{\max}}$ ) en su borde exterior. La anchura  $w$  de la zona de la bisagra era de 22 mm. En la Figura 1 se muestra una vista esquemática de un tapón dosificador de apertura rápida.

Cada uno de estos 400 tapones se sometió a una operación de doblado y se registraron las roturas de la bisagra. Los resultados se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Resultados del ensayo de calidad de la bisagra integral

Polímero utilizado para la preparación del tapón que contiene la bisagra integral	Roturas de la bisagra (de 400 tapones)
Muestra del E11	2
Muestra del EC1	4

10 La ventaja significativa del material de polipropileno del E11 sobre el del EC1 es una mayor rigidez y una viscosidad más baja (mayor MFR) lo que permite tiempos de producción optimizados. Si la bisagra está compuesta de PP de mayor rigidez, se necesita menos tiempo de enfriamiento para la muestra moldeada por inyección, lo que significa que la muestra se puede expulsar antes del molde y se reduce el tiempo de ciclo.

15 Se llevó a cabo un ensayo adicional de las propiedades de la bisagra mediante el cual el área de la bisagra de los tapones descritos anteriormente se sometió a un ensayo de tracción convencional a una velocidad de la cruceta de 5 mm/min.

20 Los artículos moldeados se prepararon para el ensayo mediante la eliminación de material tal que en el medidor de tracción se podía sujetar una sección plana de material que permaneció a cada lado de la zona de la bisagra y se evaluaron las propiedades de la zona de la bisagra. A continuación se evaluaron las propiedades de tracción de la muestra a una velocidad de la cruceta de 5 mm/min y se registraron para cada muestra la fuerza y el alargamiento hasta rotura. Se analizaron un total de 5 muestras para cada material. Los resultados se muestran en la Fig. 2.

25 De conformidad con los resultados del ensayo de calidad de doblado que se muestran en la Tabla 3, la Fig. 2 también demuestra que los polímeros de E11 y CE 1 proporcionan buenas propiedades de bisagra. Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente, la ventaja significativa del material de polipropileno de E11 sobre el de EC1 es una mayor rigidez y una viscosidad más baja (mayor MFR) lo que permite tiempos de producción optimizados.

## REIVINDICACIONES

1. Un polipropileno que tiene

- un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de al menos 13 g/10 min,
- una cantidad de solubles en xileno XS del 6,0 % en peso o inferior y

5 - una fracción cristalina, en la que del 10 % al 40 % de la fracción cristalina se funde en el intervalo de temperatura de 160 a 170 °C, tal como se determina por la técnica de segregación isotérmica por pasos (SIST),

y que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C<sub>4-12</sub>, en la que el contenido de comonomero se encuentra en el intervalo del 1,5 % en peso al 4,0 % en peso con lo que el polipropileno contiene dos o más fracciones de polímero.

10 2. El polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polipropileno tiene una temperatura de fusión de 146 °C a 164 °C.

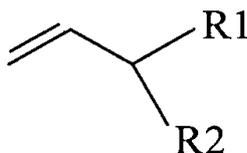
3. El polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una primera fracción de polímero de propileno F1 y una o más fracciones adicionales de polímero de propileno, en el que

15 - la primera fracción de polipropileno es inferior a 1,0 y  
 - la relación del índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) de la primera fracción al índice de fluidez MFR (230 °C, 2, fracción F1 contiene unidades de comonomero derivadas de etileno y/o una alfa-olefina C<sub>4-C12</sub>,  
 - la relación de la cantidad de unidades de comonomero de la primera fracción F1 a la cantidad de unidades de comonomero (16 kg) del polipropileno es de 3,0 o inferior.

20 4. El polipropileno de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la primera fracción tiene una cantidad de unidades de comonomero dentro del intervalo del 0,8 % en peso al 3,0 % en peso, y/o la primera fracción tiene un índice de fluidez MFR (230 °C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 13 g/10 min a 35 g/10 min.

5. El polipropileno de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que la relación en peso de la primera fracción F1 a las una o más fracciones adicionales de polímero de propileno se encuentra dentro del intervalo de 30/70 a 70/30.

25 6. El polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende un agente alfa-nucleante que preferentemente es un agente alfa-nucleante polimérico que comprende unidades de monómero derivadas de un compuesto de vinilo de la siguiente fórmula química



30 en la que R1 y R2 independientemente entre sí representan un alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido, o R1 y R2 juntos forman un sistema de anillo saturado, insaturado o aromático.

7. Un proceso para preparar el polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende al menos dos etapas de polimerización.

35 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se prepara una primera fracción de polímero de propileno F1 en una primera etapa y se transfiere posteriormente a un reactor de polimerización R2 en el que se prepara una fracción adicional de polímero de propileno en una segunda etapa.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la primera etapa comprende la polimerización en un reactor de suspensión R1 y/o el reactor de polimerización R2 es un reactor de fase gaseosa.

10. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el reparto entre la primera etapa y la segunda etapa está dentro del intervalo de 30/70 a 70/30.

40 11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, en el que se utiliza un catalizador de Ziegler-Natta.

12. Un artículo que comprende una bisagra de plástico que comprende el polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

13. Uso del polipropileno de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la preparación de una bisagra de plástico.

5 14. El uso de acuerdo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la bisagra de plástico se prepara mediante moldeo por inyección.

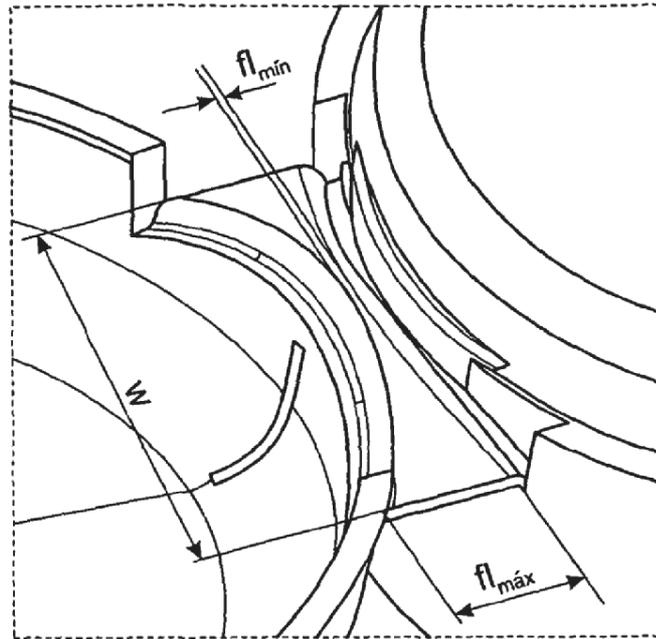


Fig. 1

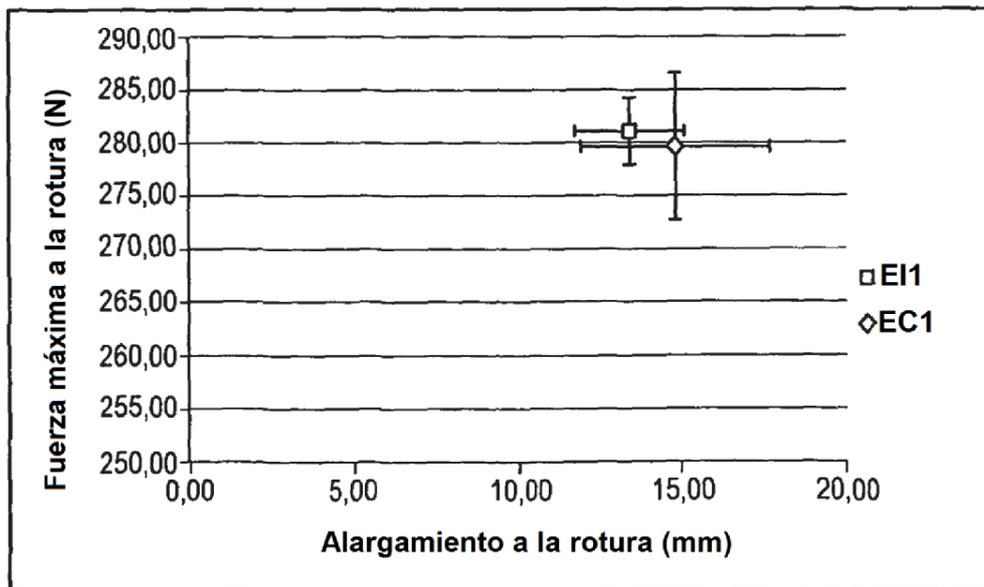


Fig. 2