

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 222**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2013 PCT/US2013/020849**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14109740**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013 E 13700822 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2943513**

54 Título: **Copolímeros de impacto de propileno que tienen buenas propiedades ópticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.09.2017**

73 Titular/es:  
**BRASKEM AMERICA, INC. (100.0%)  
1735 Market Street 28th Floor  
Philadelphia, PA 19103-7583, US**

72 Inventor/es:  
**DIAS, PETER S.;  
KERSEY, JONATHAN D.;  
MARTIN, PETER S. y  
CUTHBERT, THOMAS R.**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 634 222 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

Copolímeros de impacto de propileno que tienen buenas propiedades ópticas

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de copolímeros de impacto de polipropileno ("ICP") que comprenden una fase de matriz y una fase dispersa. Las composiciones exhiben una combinación de propiedades ópticas, tales como resistencia mejorada a la eflorescencia, transparencia mejorada y disminución de la turbidez, junto con excelente resistencia al impacto y rigidez, particularmente para aplicaciones tales como moldeo por inyección de paredes finas. Las composiciones de la presente invención tienen una transparencia mejorada, una eflorescencia reducida y una resistencia al impacto mejorada y por lo tanto son adecuadas para aplicaciones tales como envases rígidos.

**Antecedentes**

15 Las composiciones de polipropileno han ganado amplia aceptación comercial y uso en numerosas aplicaciones debido al coste relativamente bajo de los polímeros y las propiedades deseables que exhiben. En general, los polímeros de polipropileno, particularmente los homopolímeros de propileno, tienen el inconveniente de ser frágiles con baja resistencia al impacto, especialmente a bajas temperaturas. Para combatir estas cuestiones, los fabricantes han incorporado una fase de copolímero disperso (a menudo llamada fase "de caucho"), que forma una fase dispersa dentro de la matriz de polipropileno. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término caucho se refiere al copolímero de la fase dispersa. Estos materiales de dos fases se denominan copolímeros de impacto o ICP.

20 Si bien la resistencia al impacto de los ICP se mejora, un inconveniente principal de tales materiales es la poca transparencia, en su mayor parte debido a que las partículas de caucho son lo suficientemente grandes para afectar la transmisión de la luz en el sistema heterofásico. En consecuencia, se han hecho varios intentos para mejorar la transparencia de los sistemas poliméricos heterofásicos.

25 Algunos ICP han sido capaces de conseguir transparencia incorporando elastómeros catalizados con metaloceno que tienen el mismo índice de refracción que el material de matriz. Otros ICP han tratado de conseguir transparencia aumentando la miscibilidad de fase dispersa para conseguir partículas que no son lo suficientemente grandes para afectar la transmisión de luz. Aunque estos enfoques pueden producir materiales transparentes, generalmente carecen de la rigidez y/o tenacidad de un ICP convencional. Sería deseable tener un ICP que sea transparente, rígido y resistente, y que no esté basado en ninguna técnica.

30 Otros ICP pueden perder transparencia en el tiempo debido a un proceso conocido como "eflorescencia" donde los componentes en la fase de caucho dispersa migran a la superficie del artículo polimérico con el tiempo. La eflorescencia se manifiesta como una turbidez aumentada en el artículo polimérico o como un revestimiento blanquecino sobre la superficie del artículo moldeado. Esta turbidez puede aumentar con el tiempo y el resultado es estéticamente indeseable y puede conducir a cuestiones tales como la disminución de la mejor presentación visual en el lineal de punto de venta de los productos envasados.

35 Los ICP pueden formarse mezclando una fase de caucho o dispersa con la fase de matriz, pero se prefiere más, desde el punto de vista del coste de producción, que se preparen usando un proceso en reactor, donde la matriz y la fase dispersa forman en reactores separados, típicamente operados en serie. Por lo tanto, sería deseable tener un ICP formado en el reactor que sea transparente, rígido, resistente a temperaturas muy bajas, resistente a la eflorescencia y que no esté basado en el uso de caucho con una mayor miscibilidad con la matriz.

40 El documento de patente EP2338656 A1 describe una composición de polipropileno heterofásica que comprende (A) 40-70% en peso de una fracción de homopolímero de propileno, (B) 10-50% en peso de una fracción de copolímero aleatorio de propileno, (C) 1-20% en peso de un primer copolímero de etileno-propileno elastomérico (D) 1-20% en peso de una segunda fracción elastomérica de copolímero de etileno-propileno, y (E) 5-25% en peso de una fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad entre 905 y 925 kg/m<sup>3</sup>, en la que la relación de viscosidad intrínseca de la fracción (A) a la viscosidad intrínseca de las fracciones combinadas (A) y (B) es menor que 1, el contenido de comonomero de la fracción (B) de copolímero aleatorio de propileno es de hasta 5% en peso, la primera fracción de copolímero de etileno-propileno elastomérico (C) tiene un contenido de etileno diferente de la segunda fracción de copolímero de etileno-propileno elastomérico (D), y el MFR<sub>2</sub> de la composición de polipropileno heterofásica es de al menos 20 g/10 min, midiéndose los valores de MFR<sub>2</sub> según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

45 El documento de patente EP1659151 A1 describe una composición de polipropileno para moldeo que tiene un MFR (230°C/2,16 kg) ≥ 8 g/10 min que comprende A) 50-70% en peso de un polímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con hasta 5% en peso de etileno y/o una o más α-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> y que tienen una viscosidad intrínseca IV<sub>A</sub> de 1,00-2,20 dl/g, B) 5-20% en peso de un primer copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca IV<sub>B</sub> de 1,65-2,50 dl/g y un contenido de etileno de 20-40% en peso, con IV<sub>B</sub> > IV<sub>A</sub>, C) 5-25% en peso de un segundo copolímero elastomérico

de etileno-propileno que tiene una viscosidad intrínseca  $IV_C$  de 0,90 – 1,60 dl/g y un contenido de etileno de 45-85% en peso, D) 5-30% en peso de un polímero de etileno que tiene un contenido de etileno de al menos 80% en moles y que tiene un índice de fusión MI (190°C, 2,16 kg) de al menos 5 g/10 min y una densidad de 905-925 kg/m<sup>3</sup>.

- 5 El documento de patente EP0670350 A1 describe una composición ópticamente translúcida que comprende a) homopolímero de polipropileno sindiotáctico termoplástico, y b) polímero elastomérico de etileno- $\alpha$ -olefina, en el que dicho polímero elastomérico está al menos parcialmente curado.

### Breve resumen

La presente invención está dirigida a tales composiciones de copolímeros de impacto de polipropileno que tienen una transparencia mejorada, una eflorescencia reducida y una resistencia al impacto mejorada.

- 10 De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona una composición que comprende una fase de matriz y una fase dispersa. La fase de matriz comprende de 50 a 95% en peso de un polímero de polipropileno que comprende de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. La fase de copolímero dispersa comprende de 5 a 50% en peso de la composición total de polímero. La fase de copolímero dispersa comprende de 40 a 90% en peso de un primer copolímero que comprende de 35 a 85% en peso de etileno y de 15 a 65% en peso de un primer comonomero de caucho que comprende una o más  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$  y de 10 a 60% en peso de un segundo copolímero que comprende de 65 a 95% en peso de etileno y de 5 a 35% en peso de un segundo comonomero de caucho que comprende una o más  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$ , en donde el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero.

- 25 En otra realización de la presente invención, se proporciona un artículo fabricado que comprende una composición de copolímero de impacto de propileno. La composición de copolímero de impacto de propileno comprende una fase de matriz y una fase dispersa. La fase de matriz comprende de 50 a 95% en peso de un polímero de polipropileno que comprende de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. La fase de copolímero dispersa comprende de 5 a 50% en peso de la composición total de polímero. La fase de copolímero dispersa comprende de 40 a 90% en peso de un primer copolímero que comprende de 35 a 85% en peso de etileno y de 15 a 65% en peso de un primer comonomero de caucho que comprende una o más  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$  y de 10 a 60% en peso de un segundo copolímero que comprende de 65 a 95% en peso de etileno y de 5 a 35% en peso de un segundo comonomero de caucho que comprende una o más  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$ , en la que el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero.

- 35 En la presente memoria se describe un artículo fabricado que comprende una composición de copolímero de impacto de propileno que tiene resistencia a la eflorescencia, un valor de turbidez inferior a aproximadamente 25% sobre una placa de 508 micrómetros (20 mil) medida según la norma ASTM D1003, un valor de transparencia mayor que aproximadamente 95% sobre una placa de 508 micrómetros (20 milésimas de pulgada) según se mide de acuerdo con ASTM D 1003, un valor de resistencia al impacto por caída mayor que aproximadamente 11,29 newton metros (100 pulgadas-libras) a -40°C según se mide según la norma ASTM D5420-10 (Configuración GE), y un valor de módulo de flexión/rigidez de más de 110 kpsi como se mide de acuerdo con la norma ASTM D790 a un módulo secante del 1%.

- 45 En la presente memoria se describe un procedimiento para fabricar una composición de copolímero de impacto de propileno que comprende una fase de matriz y una fase dispersa en un proceso de polimerización secuencial continuo. El procedimiento comprende polimerizar una fase de matriz que comprende un polímero de propileno que comprende de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de monómeros seleccionados del grupo que consiste en etileno,  $\alpha$ -olefinas  $C_4$ - $C_{12}$  y combinaciones de las mismas, polimerizar un primer copolímero de la fase dispersa en presencia de la fase de matriz, teniendo el primer copolímero un contenido de etileno inferior al 85% en peso, y polimerizar un segundo copolímero de la fase dispersa en presencia de la fase de matriz, comprendiendo el segundo copolímero un contenido de etileno superior al 65% en peso, en el que el contenido de etileno del segundo copolímero es mayor que el contenido de etileno del primer copolímero.

- 50 En la presente memoria se describe un procedimiento para fabricar una composición de copolímero de impacto de propileno que comprende una fase de matriz y una fase dispersa en un proceso de polimerización secuencial. El procedimiento comprende polimerizar la fase de matriz que comprende de 50 a 95% en peso de polímero de polipropileno que comprende de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno, polimerizando un primer copolímero de la fase dispersa, comprendiendo el primer copolímero del 40 al 90% en peso de la fase dispersa y comprendiendo de 35 a 85% en peso de etileno y de 15 a 65% en peso de un primer comonomero de caucho que comprende uno o más  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$  y polimerizar un segundo copolímero de la fase dispersa, comprendiendo el segundo copolímero de 10 a 60% en peso de la fase dispersa y comprendiendo de 65 a 95% en peso de etileno y de 5 a 35% en peso de un segundo comonomero de

caucho que comprende una o más  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$ , en la que el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero.

5 En la presente memoria se describe un artículo manufacturado fabricado a partir de cualquiera de las composiciones poliméricas descritas en el presente documento, en el que el artículo de fabricación se selecciona del grupo que consiste en un artículo de paredes finas, un artículo moldeado por inyección de paredes delgadas y un artículo moldeado por inyección de paredes delgadas para aplicaciones de envasado de alimentos congelados.

### Descripción detallada

En la presente descripción se usan los siguientes métodos analíticos y definiciones:

10 El término "polímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico "polímero" abarca el término "homopolímero", usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, "copolímero" que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes, y mezclas de polímeros que se refiere a composiciones que comprenden dos o más polímeros que tienen diferentes estructuras poliméricas.

15 Por polipropileno se entenderán los polímeros que comprenden más del 50% en peso de unidades que se han derivado del monómero de propileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polipropileno (que significan unidades derivadas de dos o más comonómeros), así como mezclas de polímeros en los que el polipropileno es la fase matriz de la mezcla.

20 El término "alfa-olefina" o " $\alpha$ -olefina" incluye alquenos que tienen un doble enlace carbono-carbono entre el primer y el segundo átomo de carbono. Los ejemplos de alfa-olefinas incluyen, pero no se limitan a etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno, incluyendo mezclas de cualquiera de las mismas.

La densidad se determina de acuerdo con la norma ASTM D792.

25 El "caudal de fusión" también denominado "MFR" se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238 (230°C, 2,16 kg).

" $E_m$ " se refiere al porcentaje en peso de comonómero (típicamente etileno) en la fase de matriz.  $E_m$  puede determinarse durante la producción utilizando el método de equilibrio de masa-energía como se conoce generalmente en la técnica.  $E_m$  puede determinarse también aislando una muestra del polímero de matriz y analizándolo usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier ("FTIR") como se conoce en la técnica.  $E_m$  también se puede estimar analizando el ICP completo usando el punto de fusión DSC.

" $E_{tot}$ " se refiere al porcentaje total en peso de comonómero (típicamente etileno) en el copolímero de impacto de propileno, y se mide por el método presentado por S. Di Martino y M. Kelchtermans " Determination of the Composition of Ethylene-Propylene Rubbers Using  $^{13}C$ -NMR Spectroscopy " *J. of Applied Polymer Science*, 1995, 56, 1781-1787.

35 Cuando se usan para describir la fase dispersa de la composición de ICP, los términos "caucho", "elastómero" y "modificador de impacto" se usan sinónimamente y se refieren a la fase de copolímero dispersa y a sus componentes.

" $F_c$ " se refiere al porcentaje en peso de la fase dispersa en el copolímero de impacto total. En general,  $F_c$  es igual a la relación entre la cantidad de fase dispersa y la cantidad total de material fabricado, que puede determinarse fácilmente mediante el equilibrio de masas o FTIR. FTIR es un método preferido cuando la fase de matriz no contiene comonómero. Alternativamente, para ciertos copolímeros de impacto que no contienen comonómero en la matriz, el contenido de fase dispersa en el copolímero de impacto generalmente se puede evaluar determinando la cantidad de material que permanece soluble en xileno a temperatura ambiente. Sin embargo, en diversos copolímeros de impacto, la fase dispersa puede no ser tan soluble como lo es en ciertos ICP convencionales. Por ejemplo, la fase dispersa puede ser más cristalina y menos soluble en xileno y, por tanto, este método puede no ser tan preciso como el FTIR. Los solubles de xileno ("XS") se miden de acuerdo con el siguiente procedimiento: se disuelven 0,4 g de polímero en 20 ml de xilenos con agitación a 130°C durante 30 minutos. La disolución se enfría entonces a 25°C y después de 30 minutos la fracción de polímero insoluble se separa por filtración. El filtrado resultante se analiza mediante análisis de polímero de inyección de flujo utilizando una columna Viscogel H-100-3078 de Viscotek con una fase móvil de THF que fluye a 1,0 ml/min. La columna se acopla a una matriz de triple detector Viscotek modelo 302, con detectores de dispersión de luz, viscosímetro y refractómetro que funcionan a 45°C. La calibración del instrumento se mantuvo con los estándares de poliestireno Viscotek PolyCAL™. La cantidad de solubles de xileno medidos por este método de Viscotek corresponde a la cantidad de fase de caucho dispersa ( $F_c$ ) en el copolímero de impacto. Para copolímeros de impacto que contienen comonómero en la matriz, el método de equilibrio de masas masa es un método más aplicable para determinar  $F_c$ .

"E<sub>c</sub>" se refiere al porcentaje de contenido de etileno en peso en la fase dispersa y se calcula como  $E_c = [E_{tot} - E_m(1 - F_c)]/F_c$ .

La relación "beta/alfa" (también denominada b/a o  $\beta/\alpha$ ) es conceptualmente la relación entre el peso molecular de la fase dispersa (caucho de etileno propileno o "EPR") y el peso molecular de la fase de la matriz. Normalmente se mide como la viscosidad intrínseca ("IV") de la fase dispersa dividida por la IV de la matriz de homopolímero o copolímero aleatorio. Sin embargo, a nivel práctico, tal como se utiliza en la producción de copolímeros de polipropileno de impacto, b/a define la relación del flujo de fusión del producto de reactor de homopolímero/copolímero aleatorio (típicamente Reactor Núm. 1) al del producto de reactor global de copolímero de impacto (típicamente Reactor No. 2), de acuerdo con la siguiente ecuación, con ambos flujos de fusión medidos sobre muestras de polvo estabilizadas:

$$\beta/\alpha = [(MFR_1/MFR_2)^{0.213} - 1]/(F_c/100) + 1$$

donde MFR<sub>1</sub> es la fase matricial solamente y MFR<sub>2</sub> es el ICP global.

El índice de refracción (n) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 542. El término "|n<sub>1</sub>-n<sub>2</sub>" es el valor absoluto de la diferencia entre n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub>, y también se puede designar con el término "Δn". Los valores de Δn pueden ser mayores que 0,002, o de más de 0,002 a 0,1. En este sentido, Δn denota un "desajuste del índice de refracción" entre los componentes poliméricos de la composición.

Con el fin de determinar el tamaño y la forma de partícula de la fase dispersa, se puede utilizar Microscopía Electrónica de Transmisión ("TEM"). El método TEM es el siguiente: Las muestras se preparan mediante moldeo por inyección para formar placas de 508 micrómetros (20 milésimas de pulgada (15,75 g/seg de velocidad de relleno, fusión 240°C y moldeo 38°C) (60 mm x 60 mm). Las placas moldeadas por inyección se recortan de manera que las secciones se pueden recoger en el núcleo en ambas orientaciones paralelas y perpendiculares. Las muestras recortadas son crio-pulidas antes de la tinción mediante la eliminación de secciones de los bloques a -60°C para evitar el manchado de las fases de elastómero. Los bloques crio-pulidos se tiñen con la fase de vapor de una disolución acuosa de tetróxido de rutenio al 2% durante 3 horas a temperatura ambiente. La disolución de tinción se prepara pesando 0,2 g de cloruro de rutenio (III) hidratado (RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) en una botella de vidrio con una tapa roscada y añadiendo 10 ml de hipoclorito de sodio acuoso al 5,25% al frasco. Las muestras se colocan en el frasco de vidrio usando un portaobjetos de vidrio con cinta de doble cara. El portaobjetos se coloca en la botella para suspender los bloques aproximadamente 2,54 cm por encima de la disolución de tinción. Las secciones de aproximadamente 90 nanómetros de espesor se recogen a temperatura ambiente usando un cuchillo de diamante en un micrótopo Leica EM UC6 y se colocan en redes TEM vírgenes de 400 mallas para observación. Las imágenes se recogen en un JEOL JEM-1230 operado a 100 kV de voltaje de aceleración y se recogen en cámaras digitales Gatan 791 y 794. Las imágenes se procesan posteriormente con Adobe Photoshop 7.0.

Análisis de distribución de tamaños: El análisis de imágenes se puede realizar utilizando el software Leica Qwin Pro V2.4 de imágenes TEM. La magnificación seleccionada para el análisis de imágenes depende del número y el tamaño de las características a analizar. Con el fin de permitir la generación de imágenes binarias de las distribuciones de elastómero, el rastreo manual de los dominios de elastómero de las impresiones TEM se lleva a cabo utilizando un rotulador Sharpie negro. Las imágenes TEM de rastreo se escanean utilizando un Scan Jet 4c de Hewlett Packard y se importan en Adobe Photoshop 7.0. Las imágenes se realzan ajustando el brillo y el contraste para mostrar más claramente las características de interés. Las imágenes digitales se importan en un programa de análisis de imágenes de Leica Qwin Pro V2.4 y se convierten en imágenes binarias estableciendo un umbral de nivel de gris para incluir las características de interés. Una vez generadas las imágenes binarias, se utilizan otras herramientas de procesamiento para editar imágenes antes del análisis de imagen. Algunas de estas características incluyen la eliminación de características de borde, la aceptación o exclusión de características y funciones de corte manual que requieren separación. Utilizando el análisis de imagen de las imágenes TEM, se puede determinar la morfología del ICP.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "no eflorescente" significa que la composición no muestra migración significativa de ciertos componentes de la fase dispersa a la superficie del artículo polimérico a lo largo del tiempo (es decir, "eflorescencia"). La eflorescencia puede manifestarse como aumento de la turbidez o disminución de la transparencia en el artículo polimérico, por ejemplo, según se mide por el valor de turbidez y/o valor de transparencia usando ASTM D1003. La eflorescencia también puede manifestarse como un polvo blanquecino sobre la superficie del polímero. La eflorescencia se puede determinar por la siguiente ecuación:  $Eflorescencia = (turbidez_1 - turbidez_2)/turbidez_1$ , donde la "turbidez<sub>1</sub>" es la turbidez de una placa moldeada por inyección inmediatamente después del moldeo por inyección y la "turbidez<sub>2</sub>" es la turbidez de esa misma placa después del almacenamiento a 50°C durante 7 días en un horno de tiro forzado.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "artículo fabricado" significa cualquier artículo de fabricación en el que al menos una parte del artículo comprende las composiciones de copolímero descritas en la presente memoria. Ejemplos de artículos fabricados incluyen, pero no se limitan a artículos que comprenden las composiciones de copolímero descritas en el presente documento en las que la composición de copolímero ha sido termoformada, moldeada por inyección, moldeada por inyección de pared delgada, formada como placa plana o

moldeada por soplado. Los artículos fabricados pueden incluir, pero no se limitan a, materiales de empaque, tales como materiales de envoltura de paredes finas, incluyendo embalaje blíster y embalaje para aplicaciones de alimentos congelados u otras aplicaciones a temperatura fría.

5 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "en reactor" cuando se utiliza en referencia a una composición polimérica significa una composición polimérica que se polimeriza sin necesidad de una mezcla posterior a la polimerización (aunque el copolímero resultante puede someterse a polimerización mezclando, por ejemplo, para incorporar modificadores, aditivos o componentes de mezcla adicionales). Cada componente polimérico en la mezcla de composición puede poseer una estructura molecular única, tal como porcentaje de contenido de comonomero, distribución de composición, peso molecular, distribución de peso molecular y/o arquitectura molecular, o combinaciones de cualquiera de las mismas. Aunque las diversas etapas de polimerización se llevarán a cabo normalmente en diferentes zonas de polimerización, es decir, en diferentes reactores o partes diferentes del mismo reactor, las etapas se pueden realizar secuencialmente en la misma zona de polimerización.

### Los ICP de la presente divulgación

15 La presente descripción está dirigida a composiciones que comprenden polímeros de polipropileno de alto impacto que muestran bajos valores de turbidez y/o valores de alta transparencia y no son eflorescentes/eflorescipientes. La presente descripción también se refiere a artículos fabricados que comprenden una composición de copolímero de alto impacto de propileno como se describe en la presente memoria. En esta invención se describen métodos para formar una composición de copolímero de impacto de propileno.

20 Como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "a", "y" y "el" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "un polímero" incluye más de un polímero. Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con la mayor exactitud posible. Sin embargo, cualquier valor numérico puede contener inherentemente ciertos errores necesariamente resultantes de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

25 Debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento se pretende que incluya todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o inferior a 10. Además, a menos que se indique otra cosa, los porcentajes de componentes en una composición se presentan como porcentaje en peso.

30 Debe entenderse que esta invención no se limita a composiciones, componentes o etapas de procedimiento específicos descritos en la presente memoria, ya que puede variar dentro del alcance de las reivindicaciones anexas. También debe entenderse que la terminología utilizada en la presente memoria es con el propósito de describir únicamente realizaciones particulares y no pretende ser limitativa.

35 Los copolímeros de impacto de propileno o ICP de la presente invención comprenden al menos dos fases de componentes principales, la fase de matriz y la fase de copolímero disperso. Según la invención, la fase de matriz comprende de 50 a 95 por ciento en peso del ICP, en otras realizaciones de 60 a 95 por ciento en peso, o incluso de 70 a 95 en peso del ICP. De acuerdo con la invención, La fase de copolímero dispersa comprende de 5 a 50 por ciento en peso del ICP y en otras realizaciones de aproximadamente 5 a 40 por ciento en peso, o incluso de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso del ICP.

40 La fase de matriz de los ICP de la presente invención puede derivarse de monómeros de propileno y de aproximadamente 0 a 6 por ciento en moles de una o más alfa-olefinas (incluyendo etileno) distintas de propileno. El uno o más comonomeros de alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. La fase de matriz puede comprender de 0, 0,1, 0,5, 1, o 1,5 por ciento en moles de comonomero a 6, 5,5, 5, 4,5, 4, 3,5, 3, 2,5, 2, 1,5 o 1 por ciento en moles. (Para los propósitos de la presente descripción, cuando se da una serie de límites superior e inferior para intervalos como en la oración precedente, se entiende que cualquier combinación de un valor identificado como un intervalo inferior y un valor identificado como un intervalo superior se describe expresamente como un intervalo discreto.) La fase de matriz de las presentes composiciones puede comprender uno o más polímeros de polipropileno individuales (ya sean mezclas en reactor o postreactor). Aunque el (los) comonomero (s) de alfa-olefina opcional (es) puede ser etileno o cualquier alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, en realizaciones específicas, el comonomero puede ser etileno. En ciertas aplicaciones se prefiere usar homopolímero de propileno. En general, la rigidez puede mejorarse con menos comonomero de alfa-olefina, mientras que la resistencia al impacto y las propiedades ópticas pueden mejorarse con el aumento del contenido de comonomero de alfa-olefina. En aplicaciones en las que la rigidez es crítica, puede preferirse que el primer polímero de polipropileno comprenda al menos 99 por ciento en moles de unidades derivadas de propileno. En realizaciones específicas no limitantes, la fase de matriz puede comprender aproximadamente 97 a 98 por ciento en peso de propileno y de 2 a 3 por ciento en moles de comonomeros de etileno.

El segundo componente de los ICP de acuerdo con la presente descripción es la fase de copolímero disperso. De acuerdo con la invención, La fase de copolímero dispersa comprende de 5 a 50 por ciento en peso del ICP total, es decir, la Fc para los ICP de la presente invención será de 5 a 50. En general, La fase de copolímero dispersa comprenderá al menos 5, 10, 15, 20 ó 25% en peso del ICP y, en general, no más de 40, 35, 30, 25 ó 20% en peso del ICP. En realizaciones específicas, la fase de copolímero disperso puede comprender de aproximadamente 5 a 40 por ciento en peso o incluso de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso del ICP. La fase de copolímero disperso de las presentes composiciones puede comprender uno o más polímeros individuales (ya sean mezclas en el reactor o después del reactor).

De acuerdo con la presente invención, la fase de copolímero disperso comprende una mezcla de al menos dos copolímeros, a saber, un primer copolímero de etileno y una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y un segundo copolímero de etileno y una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. De acuerdo con la presente invención, La fase de copolímero dispersa comprende de 40 a 90 por ciento en peso del primer copolímero, en otras realizaciones de 50 a 80 por ciento en peso del primer copolímero, o incluso de aproximadamente 60 a 70 por ciento en peso del primer copolímero; y la fase de copolímero disperso comprende de 10 a 60 por ciento en peso del segundo copolímero, en otras realizaciones de 20 a 50 por ciento en peso del segundo copolímero, o incluso de aproximadamente 30 a 40 por ciento en peso del segundo copolímero. De acuerdo con la presente invención, el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero. Está dentro del alcance de la presente descripción para la fase de copolímero dispersa comprender además un tercer, un cuarto o incluso un quinto copolímero de etileno y una alfa-olefina.

El primer copolímero de la fase de copolímero dispersa es un copolímero que comprende etileno y un primer comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. Por ejemplo, según ciertas realizaciones, el primer copolímero puede comprender de 35 a 85 por ciento en peso de etileno, en otras realizaciones de 50 a 70 por ciento en peso, o incluso de 60 a 65 por ciento en peso de etileno. De acuerdo con ciertas realizaciones, el primer comonómero de caucho puede comprender de 15 a 65 por ciento en peso de la una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, en otras realizaciones de 30 a 50 por ciento en peso, o incluso de 35 a 40 por ciento en peso de la una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. En varias realizaciones, el primer comonómero de caucho puede comprender una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo en ciertas realizaciones una o más de 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y propileno, y en realizaciones específicas, el primer comonómero de caucho puede comprender propileno.

El segundo copolímero de la fase de copolímero dispersa es un copolímero que comprende etileno y un segundo comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. Por ejemplo, según ciertas realizaciones, el primer copolímero puede comprender de 65 a 95 por ciento en peso de etileno, en otras realizaciones de 75 a 95 por ciento en peso, o incluso de 85 a 95 por ciento en peso de etileno. De acuerdo con ciertas realizaciones, el segundo comonómero de caucho puede comprender de 5 a 35 por ciento en peso del uno o más C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> Alpha-olefina, en otras realizaciones de 5 a 25 por ciento en peso, o incluso de 5 a 15 por ciento en peso de una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. En diversas realizaciones, el segundo comonómero de caucho puede comprender una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo en ciertas realizaciones una o más de 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y propileno, y en realizaciones específicas, el segundo comonómero de caucho puede comprender propileno. En varias realizaciones, al menos uno del primer comonómero de caucho y el segundo comonómero de caucho pueden comprender propileno y en realizaciones específicas cada uno del primer comonómero de caucho y el segundo comonómero de caucho pueden comprender propileno.

Una consecuencia de tener una fracción elevada de caucho con un MFR alto y un contenido de etileno superior al 30 por ciento en peso en la fase dispersa, que es necesaria para la tenacidad (por ejemplo, medida por la resistencia al impacto) y la transparencia, es la eflorescencia superficial. Sin pretender ninguna limitación, se cree que el caucho amorfo de peso molecular muy bajo (es decir, peso menor que el de enmarañado), por ejemplo, el etileno, migra a la superficie a lo largo del tiempo, que se manifiesta en una turbidez aumentada (es decir, eflorescencia). Un método para mitigar el aumento de la eflorescencia es incorporar cristalinidad en la fase dispersa de caucho, es decir, incorporando propileno de alto peso molecular (> 80 por ciento en peso) o etileno de alto peso molecular (> 80 por ciento en peso) para anclar, en efecto, a las especies migratorias. Sin embargo, el uso de tales cauchos, que se caracterizan por temperaturas de transición vítrea significativamente más altas, en la fase dispersa puede causar problemas tales como una resistencia sustancialmente reducida al impacto a baja temperatura.

Un enfoque alternativo para limitar la eflorescencia es reducir el contenido de caucho con un MFR alto sustituyendo una parte del mismo por polímero matriz. Sin embargo, esto tiene un efecto de disminución significativa de la resistencia al impacto a temperaturas tales como -20°C y -40°C debido al contenido reducido de caucho (fase dispersa). De forma similar, se espera que el reemplazo de una parte del caucho con un MFR alto por un caucho ajustado al índice de refracción de alto contenido de etileno reduzca la eflorescencia, pero también reduzca la tenacidad al impacto y aumente la fragilidad a -20°C y -40°C. Por ejemplo, incluso a cargas muy elevadas, de hasta un 30 por ciento en peso, se ha demostrado que las composiciones de polipropileno con un caucho ajustado al índice de refracción de alto contenido de etileno presentan una fragilidad no deseada a -20°C y -40°C.

En contraste con estas consideraciones, las composiciones de ICP de la presente descripción sorprendentemente no sólo tienen propiedades anti-eflorescencia sino que también muestran resistencia al impacto a temperaturas de hasta -40°C. Por ejemplo, los autores de la presente invención han descubierto que la composición de matriz de

polipropileno que comprende una fase dispersa de una mezcla de un primer copolímero que comprende etileno y un primer comonómero de caucho y un segundo copolímero que comprende etileno y un segundo comonómero de caucho muestra cualidades anti-eflorescencia manteniendo la deseada resistencia al impacto a temperaturas de -20°C y -40°C.

- 5 De acuerdo con diversas realizaciones, las composiciones ICP de la presente descripción pueden caracterizarse además por tener una relación beta/alfa menor o igual a 1,1, y en ciertas realizaciones, menor o igual a 1,05, o incluso menor o igual a 1,0.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente descripción pueden comprender un primer copolímero y un segundo copolímero en la fase de copolímero dispersa que comprenda cantidades de etileno, tal como se describe en esta invención, de manera que la composición de ICP no sea eflorescente. La no eflorescencia puede medirse mediante la migración del polímero a la superficie del artículo polimérico, dando como resultado una turbidez y/o reducción de la transparencia. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones, la eflorescencia puede comprender un aumento del valor de turbidez para la composición polimérica de más del 10% o incluso un aumento del 5%. En otras realizaciones, la eflorescencia puede comprender una disminución de la transparencia de más de 10% o incluso mayor que 5%. Según ciertas realizaciones, la presente descripción proporciona una composición polimérica de ICP en la que la composición tiene un valor de turbidez inferior a 30%, incluyendo menos de aproximadamente 25% o incluso menos de aproximadamente 20%, 15%, 10%, 9%, 8% o incluso 7%. El valor de turbidez de la composición de ICP se puede medir de acuerdo con los estándares de la industria, por ejemplo, en una realización el valor de turbidez de la composición de ICP se puede medir usando una placa de 508 micrómetros (20 mil) de acuerdo con la norma ASTM D1003. En otras realizaciones, la presente descripción proporciona una composición polimérica de ICP en la que la composición tiene un valor de transparencia mayor que aproximadamente 95% o incluso mayor que aproximadamente 97%. El valor de transparencia de la composición de ICP se puede medir de acuerdo con estándares de la industria, por ejemplo, en una realización el valor de transparencia de la composición de ICP se puede medir usando una placa de 508 micrómetros (20 mil) de acuerdo con la norma ASTM D1003.

Se prefiere generalmente que la fase dispersa comprenda copolímeros de propileno/etileno. Los intervalos anteriores definen generalmente un intervalo en el que la fase dispersa resultante no tendrá un índice de refracción dentro de 0,002 del índice de refracción para la fase de matriz.

Aunque las composiciones de ICP de la presente descripción pueden producirse mezclando en estado fundido los componentes poliméricos individuales, de acuerdo con diversas realizaciones pueden hacerse usando un proceso en reactor. En ciertas realizaciones, esto puede lograrse polimerizando el monómero (propileno, por ejemplo) para ser utilizado como la fase de matriz en un primer reactor en presencia de un catalizador de polimerización y transferir el polímero resultante del primer reactor a un segundo reactor en el que los monómeros que comprenden la fase dispersa se polimerizan en presencia de la fase de matriz. Alternativamente, el polímero del primer reactor puede ser transferido secuencialmente a un segundo y tercer reactor donde los monómeros para sintetizar el primer copolímero y el segundo copolímero, respectivamente, se pueden polimerizar para formar la fase dispersa. Debe entenderse que se usan "primero", "segundo" y "tercer" reactor para designar si el reactor produce la fase de matriz (generalmente denominada reactor 1) o la fase dispersa (denominada en general reactor 2 y opcionalmente reactor 3), pero que cada "reactor" puede comprender más de un reactor físico y estar situado en cualquier orden. Tales productos de "calidad de reactor", teóricamente pueden ser interpolimerizados o mezclados en un reactor, pero se forman más preferiblemente usando dos reactores en serie. En ciertas realizaciones, los copolímeros de impacto de esta invención pueden prepararse convenientemente mediante procedimientos de polimerización convencionales (para copolímeros de impacto), tal como un proceso de dos etapas, aunque es concebible que puedan producirse en un solo reactor. Cada etapa puede llevarse a cabo independientemente en un reactor de fase gaseosa, reactores de lecho fluidizado u otro proceso o reactor de formación de partículas. Por ejemplo, la primera etapa puede llevarse a cabo en un reactor de fase gaseosa u otro proceso de formación de partículas. En realizaciones específicas, la fase dispersa se polimeriza en un segundo reactor de fase gaseosa. De acuerdo con diversas realizaciones, las composiciones poliméricas descritas en el presente documento pueden ser una composición en reactor.

En una realización alternativa, el material polimérico usado para la matriz se fabrica en al menos dos reactores con el fin de obtener fracciones con caudal de fusión variable y/o contenido de comonómero variable. Se ha descubierto que esto mejora la procesabilidad y algunas propiedades físicas de los copolímeros de impacto.

En realizaciones específicas, las composiciones ICP de la presente descripción pueden producirse usando un catalizador de polimerización, tal como, por ejemplo, un catalizador de polimerización Ziegler Natta tal como un catalizador Ziegler Natta no metaloceno, un catalizador Ziegler Natta homo- o heterogéneo o un catalizador de Ziegler Natta soportado e incluyendo, por ejemplo, cualquier cocatalizador necesario. Según ciertas realizaciones, el catalizador de polimerización puede ser el mismo catalizador durante todo el proceso de polimerización. Es decir, el catalizador de polimerización puede ser transferido desde el primer reactor al segundo reactor (y/o reactores subsiguientes) junto con el material polimérico formado en el reactor. Catalizadores adecuados incluyen catalizadores Ziegler Natta ("ZN") disponibles comercialmente y no comercialmente, tales como catalizadores ZN adecuados para usar en procedimientos de polimerización de tipo SPHERIPOL<sup>®</sup> UNIPOL<sup>™</sup>, procedimientos de polimerización de tipo NOVOLEN<sup>®</sup>, procedimientos de polimerización de tipo INNOVENE<sup>®</sup>, procedimientos de

polimerización de tipo Chisso y procedimientos de tipo Spherizone. Tal catalizador puede incluir, pero sin limitación, sistemas de catalizadores SHAC™ (disponibles comercialmente de Dow Chemicals, Midland, MI), sistemas de catalizadores UCAT™ (comercialmente disponibles de Univation Technologies, Houston, TX), LYNX®, CD® Y PTK® (disponibles comercialmente de BASF, Ludwigshafen, Alemania), y otros catalizadores ZN de tercera y más alta generación.

Como se conoce generalmente en la técnica, se puede añadir hidrógeno a cualquiera de los reactores para controlar el peso molecular, la viscosidad intrínseca y el caudal en estado fundido (MFR) de la composición polimérica dentro del reactor. En ciertas realizaciones, la composición de la fase de caucho dispersa puede controlarse (típicamente en el segundo reactor) por la relación de los comonómeros de alfa-olefina y la cantidad de hidrógeno. De acuerdo con ciertas realizaciones, el caudal en estado fundido global de la composición de polímero ICP puede ser mayor o igual a 2 g/10 min. En otras realizaciones, el caudal en estado fundido global de la composición de polímero ICP puede estar entre 2 g/10 min y 100 g/10 min, y en otras realizaciones entre 2 g/10 min y 75 g/10 min.

Las composiciones de copolímero de impacto final tal como se obtienen del reactor o reactores se pueden mezclar con diversos otros componentes que incluyen otros polímeros. Se puede incorporar una variedad de aditivos en el copolímero de impacto para diversos fines. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizantes, antioxidantes (por ejemplo, fenoles impedidos como Irganox™ 1010 de BASF Corporation), fosfitos (por ejemplo Irgafos™ 168 de BASF Corporation), aditivos de adherencia (por ejemplo poliisobutileno), auxiliares de procesamiento poliméricos (tales como Dynamar™ 5911 de 3M Corporation o Silquest™ PA-1 de Momentive Performance Materials), cargas, colorantes, clarificadores (por ejemplo, Millad 3988i y Millad NX8000 de Milliken & Co.); agentes antibloqueo, depuradores de ácidos, ceras, antimicrobianos, estabilizadores UV, agentes nucleantes (por ejemplo NA-11 de Amfine Corporation), abrillantadores ópticos y agentes antiestáticos.

Los ICP de la presente descripción pueden agrietarse al usar peróxidos u otros agentes con el fin de aumentar el MFR, como se conoce generalmente en la técnica. En ciertas realizaciones, los ICP en reactor de la presente descripción pueden tener un caudal de fusión de al menos 2 g/10 min, en otras realizaciones de al menos 4 g/10 min, o incluso un MFR de 8 g/10 min, y en ciertas realizaciones al menos 20 g/10 min, o incluso 25 g/10 min antes de someter los ICP a cualquier proceso de craqueo. Los ICP agrietados pueden tener un MFR mayor que 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 100 g/10 min.

En la presente memoria se describen procedimientos para preparar una composición de copolímero de impacto de propileno que comprende una fase de matriz y una fase dispersa en un proceso de polimerización secuencial. En ciertas realizaciones, el procedimiento para preparar una composición de copolímero de impacto de propileno puede incluir un proceso de polimerización secuencial continuo que comprende polimerizar una fase de matriz y polimerizar un primer copolímero de la fase dispersa en presencia de la fase de matriz y polimerizar un segundo copolímero de la fase dispersa en presencia de la fase matriz. De acuerdo con ciertas realizaciones, la fase de matriz puede comprender un polímero de propileno que tiene de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de monómeros seleccionados de etileno, alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> y combinaciones de cualquiera de ellas, el primer copolímero de la fase dispersa puede comprender un contenido de etileno inferior al 85% en peso y el segundo copolímero de la fase dispersa puede comprender un contenido de etileno superior al 65% en peso, en el que el contenido de etileno del segundo copolímero es mayor que el contenido de etileno del primer copolímero de la fase dispersa. Otras realizaciones de la presente descripción proporcionan composiciones de copolímero de impacto de propileno producidas por el procedimiento descrito anteriormente.

En otras realizaciones, el procedimiento puede comprender las etapas de a) polimerizar una fase de matriz que comprende de 50% a 95% en peso de polipropileno polímero que comprende de 0 a 6 por ciento en moles de unidades derivadas de una o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno; B) polimerizar un primer copolímero de la fase dispersa, en el que el primer copolímero puede comprender del 40% al 90% en peso de la fase dispersa y en el que el primer copolímero comprende del 35% al 85% en peso de etileno y del 15% al 65% en peso de un primer comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>; y c) polimerizar un segundo copolímero de la fase dispersa, en el que el segundo copolímero puede comprender de 10% a 60% en peso de la fase dispersa y en el que el segundo copolímero comprende de 65% a 95% en peso de etileno y de 5% a 35% en peso de un segundo comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, en la que el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero. Otras realizaciones descritas en la presente memoria proporcionan composiciones de copolímeros de impacto de propileno producidas por el procedimiento descrito anteriormente.

Las etapas secuenciales del proceso se pueden realizar en cualquier orden. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la fase de matriz puede polimerizarse en primer lugar, por ejemplo en un primer reactor, el primer copolímero de la fase dispersa puede polimerizarse en presencia de la fase de matriz, por ejemplo en un segundo reactor, para formar una mezcla de la fase de matriz y el primer copolímero de la fase dispersa. El segundo copolímero de la fase dispersa puede polimerizarse en presencia de la mezcla de la fase de matriz y del primer copolímero de la fase dispersa, que también se puede hacer en el segundo reactor o alternativamente en un tercer reactor. Alternativamente, en otras realizaciones, la fase de matriz puede ser polimerizada en primer lugar, por ejemplo en un primer reactor, el segundo copolímero de la fase dispersa puede polimerizarse en presencia de la fase de matriz, por ejemplo en un segundo

reactor, para formar una mezcla de la fase de matriz y el segundo copolímero de la fase dispersa. El primer copolímero de la fase dispersa se puede polimerizar entonces en presencia de la mezcla de la fase de matriz y del segundo copolímero de la fase dispersa, que también se puede hacer en el segundo reactor o alternativamente en un tercer reactor. Incluso en otras realizaciones, el primer y el segundo copolímeros de la fase dispersa pueden polimerizarse por separado o conjuntamente para formar la fase dispersa como una mezcla del primer y segundo copolímeros, por ejemplo en un primer reactor, y entonces la fase de matriz puede ser polimerizada en presencia de la mezcla del primer y segundo copolímeros de la fase dispersa, por ejemplo en un segundo reactor.

En otras formas de realización adicionales, el procedimiento puede comprender además la fusión de la mezcla resultante de la fase de matriz y la fase dispersa y luego granulación de la composición resultante de copolímero de impacto de propileno. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el proceso puede formar una esfera polimérica que tiene diferentes capas de acuerdo con el orden en que se combinan los materiales poliméricos. Las esferas resultantes pueden entonces fundirse y granularse para formar gránulos de la composición de ICP mezclada. La composición de ICP puede usarse como un artículo de fabricación. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, los procedimientos aquí descritos pueden comprender además la fabricación de al menos una porción de un artículo de fabricación a partir de la composición de copolímero de impacto de propileno. La fabricación de al menos una parte de un artículo de fabricación puede comprender cualquier etapa de fabricación de polipropileno conocida. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la fabricación de al menos una parte de un artículo de fabricación puede comprender una etapa de fabricación seleccionada del grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por inyección de pared delgada, termoformado y moldeo por soplado.

Como se describe en este documento, según diversas realizaciones de los procedimientos para fabricar una composición de copolímero de impacto de polipropileno que comprende una fase de matriz y una fase dispersa en un proceso de polimerización secuencial, al menos uno de la fase de matriz, el primer copolímero de la fase dispersa, el segundo polímero de la fase dispersa se puede polimerizar en un reactor en fase gaseosa u otro reactor formador de partículas. Por ejemplo, de acuerdo con una realización, la fase de matriz puede polimerizarse en un primer reactor de fase gaseosa u otro reactor formador de partículas y después transferirse a un segundo reactor de fase gaseosa u otro reactor de formación de partículas en el que el primer copolímero de la fase dispersa se polimeriza en presencia de la fase matriz. El segundo copolímero de la fase dispersa se puede añadir luego al segundo reactor después de la polimerización del primer copolímero o, alternativamente, la mezcla de la fase de matriz y el primer copolímero de la fase dispersa se puede transferir a un tercer reactor en fase gaseosa donde el segundo copolímero de la fase dispersa se puede polimerizar en presencia de la fase de matriz y el primer copolímero de la fase dispersa. Se entenderá que el orden de las polimerizaciones puede ser cualquier orden de tal modo que se produzca el polímero ICP resultante. Por ejemplo, en una realización, la fase de matriz se puede polimerizar seguida por la polimerización del segundo copolímero de la fase dispersa y después el primer copolímero de la fase dispersa. En otra realización, el primer copolímero de la fase dispersa puede polimerizarse, seguido por la polimerización de la fase de matriz y luego el segundo copolímero de la fase dispersa, o alternativamente, seguido por la polimerización del segundo copolímero de la fase dispersa seguido por la polimerización de la fase de matriz. De manera similar, en otra realización, el segundo copolímero de la fase dispersa puede ser polimerizado en primer lugar, seguido por la fase de matriz y luego el primer copolímero de la fase dispersa, o alternativamente seguido por la polimerización del primer copolímero de la fase dispersa y después polimerizar la fase matriz.

Como se analiza en la presente memoria, el primer, segundo y cualesquiera reactores subsiguientes (si están presentes) pueden ser un reactor de fase gaseosa u otro reactor formador de partículas. Los reactores pueden estar conectados en serie, de manera que el material polimérico en el primer reactor se transfiera al segundo reactor, y opcionalmente a un tercer reactor, en secuencia. Según ciertas realizaciones, los reactores primero, segundo y posteriores (si están presentes) pueden ser reactores de fase gaseosa. Por ejemplo, en varias realizaciones, el primer reactor en fase gaseosa y un segundo reactor en fase gaseosa (y opcionalmente cualquier reactor subsiguiente) pueden estar conectados en serie.

Las diversas realizaciones del procedimiento para formar la composición polimérica de polipropileno de ICP pueden dar como resultado una composición polimérica que tiene un caudal global de fusión de 2 g/10 min y 75 g/10 min. El MFR de la composición puede depender del uso pretendido del polímero ICP. Por ejemplo, en realizaciones en las que la composición polimérica se utilizará en un proceso de moldeo por inyección, la composición polimérica puede tener un MFR global de 15 g/10 min a 75 g/10 min. En las realizaciones en las que la composición polimérica se utilizará en un procedimiento de termoconformado, la composición polimérica puede tener un MFR global de 2 g/10 min a 5 g/10 min.

Los ICP de la presente descripción son adecuados para su uso en aplicaciones de moldeo de paredes delgadas. Durante dichos procesos, las fuerzas de flujo y/o las fuerzas de cizallamiento estiran o de otro modo estiran las partículas de elastómero fundidas a medida que la mezcla polimérica se mueve a través de la matriz de molde. Las fuerzas durante el moldeo deforman las partículas de elastómero hasta un estado entrópicamente desfavorecido. En este estado de tensión, las partículas de elastómero pueden exhibir una morfología alargada y/o en forma de varilla. El proceso incluye además la cristalización de la fase de matriz antes de que las partículas alargadas de elastómero vuelvan a un estado no estirado, no alargado, o de otra manera termodinámicamente favorable. En otras palabras, la fase de la matriz se cristaliza antes de que las partículas de elastómero alargadas se enfríen, inmovilizando o

congelando de otro modo las partículas elastoméricas alargadas en su estado entrópicamente desfavorecido. En una realización, el procedimiento puede incluir el enfriamiento del artículo moldeado y la prevención de la recuperación de la tensión de las partículas de elastómero alargadas.

5 Una "partícula de elastómero alargada", como se usa en este documento, es un elastómero presente en un artículo moldeado como una fase discontinua dispersa dentro de una fase continua, teniendo la partícula elastomérica alargada una longitud media del eje más largo (o "mayor") al menos 5 veces, alternativamente 10 veces, la longitud media del eje más corto (o "menor") desde una vista seccional tomada a lo largo de un eje que se extiende a través de la trayectoria del flujo al molde. La "trayectoria del flujo" o "trayectoria del flujo al molde" es la dirección de desplazamiento de la mezcla polimérica de plástico a través del molde. La longitud y anchura de la partícula de elastómero alargada puede determinarse por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las partículas alargadas de elastómero son paralelas a, o sustancialmente paralelas a, la trayectoria de flujo. Ventajosamente, las partículas de elastómero alargadas no interfieren con la transmisión de la luz que se desplaza (*es decir*, no dispersan la luz) a través del artículo, mejorando así la transparencia y reduciendo la turbidez del artículo moldeado. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, las partículas de elastómero pueden tener una longitud media del eje menor de 15 menos de 150 nanómetros.

Las composiciones ICP de la presente descripción se caracterizan por su tenacidad medida por la resistencia al impacto, particularmente a bajas temperaturas, tal como, por ejemplo, de -40°C o incluso de -20°C. En ciertas realizaciones, las composiciones ICP pueden tener una resistencia al impacto, medida por la configuración ASTM D5420-10 GE (comúnmente denominada Gardner) a -40°C, superior o igual a 11,29 newton metros (100 pulgadas-libras). En realizaciones particulares, superior o igual a 16,94 newton metros (150 pulgadas-libras), superior o igual a 19,77 newton metros (175 pulgadas-libras) o incluso superior o igual a 22,59 newton metros (200 pulgadas-libras).

Las ICP de la presente invención se caracterizan también por su rigidez como se evidencia por el módulo, según se determina por ASTM D790A. En ciertas realizaciones, los ICP de la presente invención tienen un módulo de al menos 120, 135 o incluso al menos de 150 kpsi.

25 Las ICP de la presente invención se caracterizan también por sus propiedades ópticas, y en particular por su turbidez. La turbidez se determina por la norma ASTM D1003, placa de 508 micrómetros (20 milésimas de pulgada). De acuerdo con ciertas realizaciones, las ICP de la presente invención tienen una turbidez por debajo del 30%, y en otras realizaciones menos del 25%, 20%, 15%, 10%, 9%, 8% o incluso 7%.

30 Las propiedades de los compuestos de la invención los hacen particularmente adecuados para artículos de paredes finas, artículos moldeados por inyección de pared fina, particularmente artículos moldeados por inyección de paredes finas para aplicaciones de envasado de alimentos congelados. Por lo tanto, la presente descripción también proporciona artículos fabricados a partir de las diversas realizaciones de la composición descrita en la presente memoria, en la que el artículo puede seleccionarse del grupo que consiste en un artículo de paredes finas, un artículo moldeado por inyección de pared fina y un artículo moldeado por inyección de pared fina adecuado para su uso en aplicaciones de envasado de alimentos congelados.

35 En otras realizaciones, la presente descripción proporciona un artículo fabricado que comprende una composición de copolímero de impacto de propileno, tal como una composición de copolímero de impacto de propileno según cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, el artículo fabricado puede comprender una composición de copolímero de impacto de propileno que es resistente a la eflorescencia manteniendo una tenacidad aceptable, como se describe en la presente memoria. De acuerdo con una realización, el artículo fabricado puede comprender una composición de copolímero de impacto de polipropileno que comprende una fase de matriz que comprende de 50% a 95% en peso de un polímero de polipropileno que comprende de 0 a 6 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más de etileno, buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno y una fase de copolímero disperso que comprende de 5% a 40 50% en peso de la composición total. La fase de copolímero dispersa puede comprender de 40% a 90% en peso de un primer copolímero que comprende de 35% a 85% en peso de etileno y de 15% a 65% en peso de un primer comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y de 10% a 60% en peso de un segundo copolímero que comprende de 65% a 95% en peso de etileno y de 5% a 35% en peso de un segundo comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, en la que el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero en la fase dispersa es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero en la fase dispersa. En ciertas realizaciones, al menos uno del primer comonómero de caucho y el segundo comonómero de caucho es propileno.

55 En realizaciones específicas del artículo fabricado, la composición de copolímero de impacto de propileno puede tener una relación beta/alfa inferior o igual a aproximadamente 1,1, y en ciertas realizaciones, inferior o igual a 1,05, o incluso inferior o igual a 1,0. En realizaciones particulares, el primer copolímero y/o el segundo copolímero contienen cantidades de etileno de manera que la composición no sea eflorescente. Por ejemplo, en una realización, el polímero ICP contenido en el artículo fabricado puede tener un valor de turbidez inferior a aproximadamente 25%, cuando se mide en una placa de 508 micrómetros (20 mil) de acuerdo con la norma ASTM D1003. Alternativamente, el polímero de ICP contenido dentro del artículo fabricado puede tener un valor de transparencia mayor que

aproximadamente 95% según se mide en una placa de 508 micrómetros (20 mil) de acuerdo con la norma ASTM D1003.

Además, en ciertas realizaciones la composición de ICP en el artículo fabricado puede tener un valor de impacto de Gardner según se mide por la norma ASTM D5420 a -40°C, superior o igual a 11,29 newton metros (100 pulgadas-libras), en realizaciones particulares, superior o igual a 16,94 newton metros (150 pulgadas-libras), 19,77 (175) o incluso 22,59 newton metros (200 pulgadas-libras). En diversas realizaciones, la composición de ICP en el artículo fabricado puede tener un valor de módulo de flexión/rigidez superior o igual a 110 kpsi, medido de acuerdo con la norma ASTM D790 a un módulo secante del 1%.

De acuerdo con otras realizaciones, la presente descripción proporciona un artículo fabricado que comprende una composición de copolímero de impacto de propileno que tiene resistencia a la eflorescencia, un valor de turbidez de menos de aproximadamente 25% sobre una placa de 508 micrómetros (20 milésimas de pulgada) medida de acuerdo con la norma ASTM D1003, un valor de transparencia superior a aproximadamente 95% sobre una placa de 508 micrómetros (20 mil) según se mide de acuerdo con la norma ASTM D1003, un valor de resistencia al impacto por caída mayor que aproximadamente 11,29 newton metros (100 pulgadas-libras) a -40°C según se mide de acuerdo con la norma ASTM D2463, y un valor de módulo de flexión/rigidez de más de 100 kpsi según se mide de acuerdo con la norma ASTM D790 a un módulo secante del 1%.

De acuerdo con diversas realizaciones, los artículos fabricados, tales como recipientes formados a partir de las composiciones de polipropileno de ICP de la presente descripción, se pueden someter a ensayo bajo lo siguiente, donde pueden ser acondicionados de acuerdo con la norma ASTM D4332 a -40°C y se someten al ensayo por caída para recipientes cargados según la norma ASTM D5276 donde el recipiente se deja caer de acuerdo con la norma y muestra una altura de falla media de más de 91 cm (36 pulgadas) con un peso de relleno de 420 g. En otras realizaciones, el recipiente puede presentar una altura de fallo media superior a 127 cm (50 pulgadas), superior a 165 cm (65 pulgadas) o incluso superior a 170 cm (67 pulgadas). En ciertas realizaciones, el recipiente puede presentar una altura de falla media superior a 254 cm (100 pulgadas), en otras realizaciones superior a 381 cm (150 pulgadas) o incluso superior a 508 cm (200 pulgadas). Según otras realizaciones, el recipiente puede presentar una altura de falla media inferior a 889 cm (350 pulgadas), y en otras realizaciones inferior a 825 cm (325 pulgadas) o incluso a 762 cm (300 pulgadas).

De acuerdo con las diversas realizaciones de los artículos fabricados descritos en la presente memoria, el artículo fabricado puede ser un artículo seleccionado del grupo que consiste en un artículo termoconformado, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por inyección de pared delgada, una placa plana y un artículo moldeado por soplado. Se entenderá que el artículo fabricado puede comprender varias porciones poliméricas de ICP donde cada una de las porciones poliméricas de ICP puede hacerse mediante un proceso seleccionado del grupo que consiste en termoconformado, moldeo por inyección, moldeo por inyección de pared delgada, formación de placa plana y moldeo por soplado, de manera que se hacen diferentes porciones del artículo fabricado usando diferentes procesos de moldeo/conformado.

Estas y otras características de las diversas realizaciones de la presente descripción se harán más evidentes al considerar los siguientes ejemplos. Las diversas realizaciones de esta descripción descritas en los siguientes ejemplos no deben considerarse como limitativas de la invención con respecto a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de esta memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

## EJEMPLOS

### Métodos de ensayo

La resistencia al impacto de Gardner se determinó de acuerdo con la norma ASTM D5420-10GE. Los ensayos de impacto se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D5420-10, *El método de ensayo estándar para determinar la resistencia al impacto de una probeta plástica rígida plana por medio de un objeto impactado por un peso de caída* (impacto de Gardner) configuración de GE. Las pruebas se realizaron usando un medidor de impacto de elevación automático Gardner IM-5547 (Paul Gardner Company, Pompano Beach, FL). La configuración del aparato era estándar con anillo de soporte. El peso que caía, o martillo, pesaba 3,62 kg (8 libras) para todos los ensayos. Con el fin de determinar la energía de fallo media, la altura de caída del martillo varió de acuerdo con la escalera de Bruceton o método de arriba y abajo. Las probetas se acondicionaron durante 6 horas antes del ensayo. Los congeladores acondicionadores se ajustaron a -40°C. Los discos (8,25 cm (3,25 pulgadas) de diámetro) se retiraron de sus respectivos congeladores inmediatamente antes del ensayo, con aproximadamente 20 segundos transcurridos entre el momento de la retirada y el momento del impacto.

La eflorescencia se determinó por el aumento de la turbidez de la placa de 508 micrómetros (20 mil) después del envejecimiento a 50°C en un horno de tiro forzado ("FDO") durante 7 días.

Se determinó el módulo de flexión (secante al 1%) de acuerdo con la norma ASTM D790A Método I, usando una probeta ASTM D638 de tipo 1 sometida a ensayo a 1,3 mm/min.

El brillo se midió de acuerdo con la norma ASTM D1003 en placas moldeadas por inyección de 508 micrómetros (20 milésimas de pulgada) (15,75 g/seg de velocidad de relleno, fundido 240°C y molde 38°C) (60 x 60 mm).

**Procedimiento**

**Generación de polímeros**

5 Los Ejemplos 1-8 se generaron en un sistema reactor de lecho fluidizado. Un sistema de reactor de lecho fluidizado típico para fabricar los copolímeros de impacto de la presente descripción se puede describir como sigue:

10 El sistema reactor utilizado para generar copolímero de impacto (ICP) está compuesto por dos reactores de lecho fluidizado enlazados en serie. El catalizador se introdujo en el primer reactor para fabricar polímero como material de matriz en un ICP. Esta resina procedente del primer reactor se transfirió al segundo reactor para continuar la polimerización para incorporar íntimamente el componente de caucho (fase dispersa) del ICP dentro de la matriz. El gas de reactor procedente del segundo reactor se usó típicamente para transferir resina desde el sistema de descarga del producto del primer reactor al lecho fluidizado del segundo reactor a través del sistema de transferencia entre reactores.

15 Sin embargo, los reactores unidos funcionan independientemente como un reactor de lecho fluidizado como se describe con mayor detalle a continuación:

20 El lecho se compuso típicamente de la misma resina granular que se va a producir en el reactor. Por lo tanto, durante el transcurso de la polimerización, el lecho comprendía partículas de polímero formadas, partículas de polímero en crecimiento y partículas de catalizador fluidizadas por componentes gaseosos polimerizables y modificadores introducidos a un caudal o velocidad suficiente para hacer que las partículas se separaran y actuaran como un fluido. El gas de fluidización estaba constituido por la alimentación inicial, la alimentación de preparación y el gas de ciclo (reciclado), es decir, monómeros y, si se desea, modificadores y/o un gas portador inerte.

25 Las diversas partes del sistema de reacción incluyen el recipiente, el lecho, la placa de distribución de gas, tuberías de entrada y salida, un compresor, un refrigerador de gas de ciclo y un sistema de descarga del producto. En el recipiente, por encima del lecho, había una zona de reducción de velocidad, y en el lecho, una zona de reacción. Ambos están por encima de la placa de distribución de gas.

30 Los reactores de lecho fluidizado se hacen funcionar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 150°C e incluso de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C y a una presión de aproximadamente 50 psig a aproximadamente 700 psig o en ciertas Realizaciones de aproximadamente 250 psig a aproximadamente 550 psig. La velocidad del gas fluidizante está en el intervalo de aproximadamente 3,04 cm a aproximadamente 91,44 cm por segundo y en ciertas realizaciones de aproximadamente 15,24 a aproximadamente 60,96 cm por segundo. La relación de flujo en peso de monómero (s) a catalizador en el primer reactor es de aproximadamente 1.000: 1 a aproximadamente 100.000: 1 y en ciertas realizaciones es de aproximadamente 10.000: 1 a aproximadamente 100.000: 1.

35 El propileno o una mezcla de propileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 2 a 12 átomos de carbono se introduce junto con hidrógeno y catalizador en el primer reactor. Los componentes de alfa-olefina pueden ser, por ejemplo, etileno, 1-buteno o 1-hexeno, o diversas mezclas de alfa-olefina. La combinación de componentes y condiciones, mencionada anteriormente, conduce a una mezcla de homopolímero o copolímero de propileno junto con catalizador activo incrustado en la matriz polimérica. La polimerización se realizó usando trietil aluminio (TEAL) como co-catalizador.

40 Para ilustrar, las condiciones específicas del sistema de reactor de lecho fluido para los Ejemplos 1, 2 y 3 se dan en la Tabla 1 siguiente:

**Tabla 1**

|     |                     | unidades    | Ejemplo 1              | Ejemplo 2              | Ejemplo 3              |
|-----|---------------------|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|     | Tipo de catalizador |             | SHAC <sup>TM</sup> 320 | SHAC <sup>TM</sup> 320 | SHAC <sup>TM</sup> 320 |
| Rx1 | Flujo de fusión     | (g/10min)   | 17,4                   | 22,2                   | 7,0                    |
|     | XS-Húmedo           | (% en peso) | 2,02                   | 2,40                   | 2,36                   |

ES 2 634 222 T3

|            |  | unidades    | Ejemplo 1   | Ejemplo 2   | Ejemplo 3   |
|------------|--|-------------|---|---|---|
|            | Tipo de catalizador                              |             | SHAC <sup>TM</sup> 320                              | SHAC <sup>TM</sup> 320                            | SHAC <sup>TM</sup> 320                            |
|            | Rx1 Et   | (% en peso) | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| <b>Rx2</b> | Flujo de fusión                                  | (g/10min)   | 25,4  | 24,52   | 8,0   |
|            | Fc   | (% en peso) | 28,5  | 28,7  | 28,3  |
|            | Ec   | (% en peso) | 54,5  | 65,7  | 63,8  |
| <b>Rx1</b> | Temperatura del reactor                          | (°C)        | 72  | 72  | 72  |
|            | Tiempo de residencia                             | (hora)      | 1,6   | 1,78  | 1,88  |
|            | C <sub>3</sub> Presión parcial                   | (psi)       | 305   | 276   | 276   |
|            | C <sub>2</sub> Presión parcial                   | (psi)       | 0   | 0   | 0   |
|            | Relación en moles H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> | -           | 0,02  | 0,029   | 0,009   |
|            | Tipo de Alquilo                                  |             | TEA1  | TEA1  | TEA1  |
|            | Tipo de SCA                                      | -           | Catalizador SHAC <sup>TM</sup> donador ADT 5500-N e | Catalizador SHAC <sup>TM</sup> donador ADT 5500-N | Catalizador SHAC <sup>TM</sup> donador ADT 5500-N |
|            | Calc. Relación en moles Al/SCA                   | -           | 2,6   | 2,50  | 2,52  |
|            | Calc. Relación en moles SCA/Ti                   | -           | 18,8  | 19,7  | 19,8  |
| <b>Rx2</b> | Temperatura del reactor                          | (°C)        | 70  | 70  | 70  |
|            | Tiempo de residencia                             | (hora)      | 1,8   | 1,764   | 1,88  |
|            | C <sub>2</sub> Presión parcial                   | (psi)       | 51,8  | 49,95   | 30,06   |
|            | C <sub>3</sub> Presión parcial                   | (psi)       | 114,4   | 64,69   | 39,35   |
|            | Relación en moles H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> | -           | 0,522   | 0,535   | 0,8516  |

|   | unidades | Ejemplo 1              | Ejemplo 2              | Ejemplo 3              |
|---|----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Tipo de catalizador   |          | SHAC <sup>TM</sup> 320 | SHAC <sup>TM</sup> 320 | SHAC <sup>TM</sup> 320 |
| Tipo de Alquilo   |          |                        |                        |                        |
| Tipo de SCA   | -        | NPTMS                  | NPTMS                  | NPTMS                  |
| Relación en moles SCA <sub>2</sub> /SCA <sub>1</sub>                  | -        | 0,12                   | 0,166                  | 0,172                  |
| <sup>TM</sup> indica una marca registrada de The Dow Chemical Company |          |                        |                        |                        |

Los Ejemplos 9-15 se generaron en un sistema de múltiples reactores que comprendía reactores de formación de partículas en fase líquida y en fase gaseosa. Un sistema típico de múltiples reactores para fabricar los copolímeros de impacto de la presente descripción puede describirse como sigue:

- 5 El sistema de reactor utilizado para generar copolímero de impacto (ICP) está compuesto por dos reactores de bucle en fase líquida y dos reactores de lecho fluidizado (total de cuatro reactores) enlazados en serie.

El homopolímero de polipropileno se produjo continuamente (a 70°C) en una primera etapa de polimerización utilizando dos reactores de bucle y un sistema catalizador (catalizador, co-catalizador y donador externo) que proporciona una isotacticidad relativamente alta, seguido por la producción de copolímero de etileno/propileno en una segunda etapa que utiliza dos reactores de fase gaseosa en serie. El homopolímero de la primera etapa se transfirió continuamente al reactor o reactores en fase gaseosa de la segunda fase en los que se produjo el copolímero de etileno/propileno. En la primera etapa, el monómero de propileno se alimentó a los reactores de bucle a una velocidad de 80 kg/h, manteniendo al mismo tiempo 700 ppm de H<sub>2</sub> y una densidad de 560 g/l. Se emplearon las mismas o diferentes condiciones en los dos reactores de fase gaseosa de la segunda etapa para fabricar uno o dos tipos de copolímeros de etileno/propileno. Estos copolímeros de etileno/propileno pueden variar en composición de etileno y propileno así como en peso molecular. Para producir el copolímero de etileno/propileno, tanto el etileno como el propileno, así como el hidrógeno (a una relación en fase gaseosa de 0,03% en moles (C<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>) y 0,015% en moles de H<sub>2</sub>) se alimentaron al reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador y el homopolímero de propileno. Las características de las mezclas de polímeros *in situ* producidas en el sistema de reactor continuo se dan en la Tabla 2.

#### Análisis de polímeros

Los Ejemplos 4-11 son ejemplos comparativos y los Ejemplos 12-15 corresponden a ejemplos de acuerdo con diversas realizaciones de la presente descripción.

25 El Ejemplo 4 corresponde a un copolímero de impacto de propileno convencional que tiene una fase dispersa que comprende Fc1 de 55% en peso de propileno y 45% en peso de etileno. El polímero es opaco, por lo que la eflorescencia no es medible ni relevante. El polímero del Ejemplo 4 tiene un valor de impacto Gardner de > 22,59 newton metros (200 libras-pulgadas), indicando un copolímero de alto impacto.

30 Los ejemplos 5-8 corresponden a copolímeros de propileno comparativos con un único "caucho de tipo 1" (Fc1) que tiene bajo contenido de etileno (Ec1 = 62% en peso). Los polímeros comparativos tienen una  $\beta/\alpha < 1$ , por lo que son transparentes, mostrando alta transparencia y poca turbidez. Estos ejemplos comparativos muestran que la disminución del contenido de caucho de tipo 1 (Fc1) disminuye la eflorescencia, pero también disminuye el valor de impacto de Gardner observado (-40°C).

35 Los ejemplos 9-11 corresponden a copolímeros de propileno comparativos que tienen un único "caucho de tipo 2" (Fc2) que tiene alto contenido de etileno (Ec2 = 90% en peso). En esta serie, el caucho tiene el mismo índice de refracción que la matriz, por lo que muestran una alta transparencia, poca turbidez y baja eflorescencia. Estos ejemplos comparativos muestran que los cambios en el contenido de caucho tipo 2 en la formulación no proporcionan ningún beneficio a la resistencia al impacto a -40°C (todos los valores de impacto de Gardner son inferiores a 5,64 newton metros (50 pulgadas-libras). Se cree que esto puede ser debido al polímero en la fase dispersa que tiene una transición vítrea que es mayor que la temperatura de ensayo de -40°C.

40 Los Ejemplos 12-15 corresponden a copolímeros de impacto de propileno de acuerdo con diversas realizaciones descritas en la presente memoria, que tienen caucho de tipo 1 (bajo contenido de etileno) y caucho de tipo 2 (alto contenido de etileno) en la fase dispersa. Los polímeros de estos ejemplos muestran alta transparencia, poca

## ES 2 634 222 T3

turbidez y baja eflorescencia. Además, los polímeros muestran valores de impacto de Gardner inesperadamente altos (a -40°C).

El contenido de caucho (Fc Total, Fc1 y Fc2), el contenido de etileno del caucho (Ec1 y Ec2) y el contenido de etileno de la matriz (Em) se determinaron mediante FTIR.

- 5 Se midió el caudal de fusión de la matriz (MFR1) e ICP (MFR2) de acuerdo con el método de ensayo ASTM D1238-01 a 230°C con un peso de 2,16 kg para polímeros basados en propileno.

La eflorescencia se determinó por el aumento de la turbidez de la placa de 508 micrómetros (20 mil) después del envejecimiento a 50°C en un horno de tiro forzado ("FDO") durante 7 días.

- 10 Los solubles de xileno de la matriz (XSR1) se pueden medir de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se disuelven 0,4 g de polímero en 20 ml de xilenos con agitación a 130°C durante 30 minutos. La disolución puede entonces enfriarse a 25°C y después de 30 minutos la fracción de polímero insoluble se separa por filtración. El filtrado resultante se puede analizar mediante Análisis de Polímero de Inyección de Flujo utilizando una columna ViscoGEL H-100-3078 de Viscotek con una fase móvil de THF que fluye a 1,0 ml/min. La columna se acopla a una matriz de triple detector Viscotek modelo 302, con detectores de dispersión de luz, viscosímetro y refractómetro que funcionan a 45°C. La calibración del instrumento se mantuvo con los estándares de poliestireno Viscotek PolyCAL™.

15 La relación  $\beta/\alpha$  se calculó mediante Fc, MFR1 y MFR2 de acuerdo con la fórmula  $\beta/\alpha = [(MFR_1/MFR_2)^{0,213} - 1]/(Fc/100) + 1$ .

- 20 Las propiedades físicas/ópticas de las resinas de la invención y comparativa se determinaron como se ha indicado anteriormente. Los resultados de los análisis de resina y las mediciones de propiedades físicas/ópticas de resina se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

| Ej.    | Tipo        | MFR (dg/min) | Fc Tot. | Fc1 | Ec1 | Fc2 | Ec2 | $\beta/\alpha$ | Transparencia | Turbidez | Efloresc.   | Impacto a -40°C (pulgadas-libras) |
|--------|-------------|--------------|---------|-----|-----|-----|-----|----------------|---------------|----------|-------------|-----------------------------------|
| Ej. 4  | Comparativo | 20           | 30      | 30  | 45  | -   | -   | > 1            | <5            | >90      | n/a (opaco) | >200                              |
| Ej. 5  | Comparativo | 25           | 30      | 30  | 62  | -   | -   | < 1            | >95           | <25      | 26          | 190                               |
| Ej. 6  | Comparativo | 25           | 25      | 25  | 62  | -   | -   | < 1            | >95           | <25      | 12          | 90                                |
| Ej. 7  | Comparativo | 25           | 20      | 20  | 62  | -   | -   | < 2            | >95           | <25      | 8           | <8                                |
| Ej. 8  | Comparativo | 25           | 15      | 15  | 62  | -   | -   | < 1            | >95           | <25      | 3           | <8                                |
| Ej. 9  | Comparativo | 20           | 30      | -   | -   | 30  | 90  | < 1            | >95           | <25      | 0           | <50                               |
| Ej. 10 | Comparativo | 20           | 20      | -   | -   | 20  | 90  | < 1            | >95           | <25      | 0           | <50                               |
| Ej. 11 | Comparativo | 20           | 10      | -   | -   | 10  | 90  | < 1            | >95           | <25      | 0           | <50                               |
| Ej. 12 | Invención   | 20           | 30      | 15  | 62  | 15  | 90  | < 1            | >95           | <25      | 1           | >200                              |
| Ej. 13 | Invención   | 20           | 30      | 20  | 62  | 10  | 90  | < 1            | >95           | <25      | 3           | >200                              |

ES 2 634 222 T3

| Ej.    | Tipo       | MFR (dg/min) | Fc Tot. | Fc1 | Ec1 | Fc2 | Ec2 | $\beta/\alpha$ | Transparencia | Turbidez | Efloresc. | Impacto a -40°C (pulgadas-libras) |
|--------|------------|--------------|---------|-----|-----|-----|-----|----------------|---------------|----------|-----------|-----------------------------------|
| Ej. 14 | Invencción | 50           | 30      | 20  | 70  | 10  | 90  | < 1            | >95           | <25      | <5        | 120                               |
| Ej. 15 | Invencción | 50           | 39      | 26  | 62  | 13  | 96  | < 1            | >95           | <25      | 3         | >200                              |

Fc: Porcentaje en peso de la fase dispersa

Fc1: Porcentaje en peso de la fase dispersa de tipo 1

Ec1: Porcentaje en peso de la fase dispersa

Fc2: Porcentaje en peso de la fase dispersa de tipo 2

Ec2: Porcentaje en peso de la fase dispersa

- 5 Aunque la invención se ha descrito con gran detalle a través de la descripción y ejemplos precedentes, este detalle es con fines de ilustración y no debe interpretarse como una limitación del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones anexas. Debe entenderse que se contempla expresamente que varias características de las composiciones poliméricas de ICP, incluyendo las citadas en las reivindicaciones siguientes, se pueden combinar en cualquier orden, a menos que dicha combinación resulte en una estructura reivindicada que contenga aspectos mencionados incompatibles.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende:
- 5 una fase de matriz que comprende de 50 a 95% en peso de un polímero de polipropileno que comprende de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de una o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno; y
- una fase de copolímero dispersa que comprende de 5 a 50% en peso de la composición total, comprendiendo la fase de copolímero dispersa:
- 10 de 40 a 90% en peso de un primer copolímero que comprende de 35 a 85% en peso de etileno y de 15 a 65% en peso de un primer comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, y
- de 10 a 60% en peso de un segundo copolímero que comprende de 65 a 95% en peso de etileno y de 5 a 35% en peso de un segundo comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>,
- en la que el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero.
- 15 2. La composición según la reivindicación 1, en la que la composición tiene una relación beta/alfa inferior o igual a aproximadamente 1,1.
3. La composición según la reivindicación 1, en la que el primer copolímero y el segundo copolímero contienen cantidades de etileno de tal manera que la composición no sea eflorescente.
- 20 4. La composición según la reivindicación 3, en la que la composición tiene un valor de turbidez inferior a aproximadamente 25% sobre una placa de 508 micrómetros (20 mil), medida según la norma ASTM D 1003.
5. La composición según la reivindicación 3, en la que la composición tiene un valor de transparencia mayor que aproximadamente 95% sobre una placa de 508 micrómetros (20 mil), medida según la norma ASTM D 1003.
6. La composición según la reivindicación 1, en la que la composición tiene un valor de impacto de Gardner mayor que aproximadamente 11,29 newton metros (100 pulgadas-libras) a -40°C.
- 25 7. La composición según la reivindicación 1, en la que al menos uno del primer comonómero de caucho y el segundo comonómero de caucho es propileno.
8. Artículo fabricado que comprende:
- una composición de copolímero de impacto de propileno que comprende:
- 30 una fase de matriz que comprende de 50 a 95% en peso de un polímero de polipropileno que comprende de 0 a 6% en moles de unidades derivadas de una o más alfa-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno; y
- una fase de copolímero dispersa que comprende de 5 a 50% en peso de la composición total, comprendiendo la fase de copolímero dispersa:
- 35 de 40 a 90% en peso de un primer copolímero que comprende de 35 a 85% en peso de etileno y de 15 a 65% en peso de un primer comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, y
- de 10 a 60% en peso de un segundo copolímero que comprende de 65 a 95% en peso de etileno y de 5 a 35% en peso de un segundo comonómero de caucho que comprende una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>,
- 40 en el que el porcentaje en peso de etileno en el segundo copolímero es mayor que el porcentaje en peso de etileno en el primer copolímero.
9. El artículo fabricado según la reivindicación 8, en el que la composición de copolímero de impacto de propileno tiene una relación beta/alfa inferior o igual a aproximadamente 1,1.
10. El artículo fabricado según la reivindicación 8, en el que el primer copolímero y el segundo copolímero contienen cantidades de etileno de tal manera que la composición no sea eflorescente.
- 45 11. El artículo fabricado según la reivindicación 10, en el que la composición de copolímero de impacto de propileno en el artículo fabricado tiene un valor de turbidez inferior a aproximadamente 25% sobre una placa de 508 micrómetros (20 mil), medido de acuerdo con la norma ASTM D1003.

12. El artículo fabricado según la reivindicación 10, en el que la composición de copolímero de impacto de propileno en el artículo fabricado tiene un valor de transparencia mayor que aproximadamente 95% sobre una placa de 508 micrómetros (20 mil), medido de acuerdo con la norma ASTM D1003.
- 5 13. El artículo fabricado según la reivindicación 8, en el que la composición de copolímero de impacto de propileno en el artículo fabricado tiene un valor de impacto de Gardner mayor que aproximadamente 11,29 newton metros (100 pulgadas-libras) a -40°C según se mide de acuerdo con la configuración ASTM D5420-10 GE.
14. El artículo fabricado según la reivindicación 8, en el que la composición de copolímero de impacto de propileno en el artículo fabricado tiene un valor de módulo/flexibilidad de flexión de más de 110 kpsi según se mide de acuerdo con ASTM D790 a un módulo secante del 1%.
- 10 15. El artículo fabricado según la reivindicación 8, en el que al menos uno del primer comonomero de caucho y el segundo comonomero de caucho es propileno.
16. El artículo fabricado según la reivindicación 8, en el que el artículo fabricado se selecciona del grupo que consiste en un artículo termoconformado, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por inyección de pared fina, una placa plana y un artículo moldeado por soplado.

15