

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 434**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2015 E 15175780 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 3115411**

54 Título: **Tubo elaborado de una composición de polipropileno heterofásico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WATSON, ANN;
FAJARDO, BILL;
GORMANOS, TED;
GAHLEITNER, MARKUS;
WANG, JINGBO;
BRAUN, HERMANN y
BERGFORS, FREDRIK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 434 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

Tubo elaborado de una composición de polipropileno heterofásico

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un tubo elaborado de una composición de polipropileno heterofásico que se puede utilizar como un tubo de protección para proteger una serie de fibras ópticas únicas en un cable de fibra óptica. El tubo tiene una buena rigidez en combinación con bajo encogimiento.

Antecedentes

10 Los polímeros, como el polipropileno, se utilizan cada vez más en diferentes aplicaciones de demanda. Al mismo tiempo, existe una continua búsqueda de polímeros adaptados que cumplan los requerimientos de estas aplicaciones. Las demandas pueden ser un reto, ya que muchas propiedades de los polímeros están directa o indirectamente relacionadas entre sí, es decir, mejorar una propiedad específica sólo se puede lograr a costa de otra propiedad. Por ejemplo se puede mejorar la rigidez al aumentar la cristalinidad y/o la cantidad relativa del homopolímero dentro de la composición. Como consecuencia, el material se vuelve más frágil, lo que resulta en pobres propiedades de impacto. Más aún, el encogimiento de artículos moldeados o extrudidos aumenta con el
15 aumento de la cristalinidad. Se sabe que la resistencia al impacto del polipropileno se puede mejorar al dispersar una fase de caucho dentro de la matriz polimérica, obteniendo de este modo una composición de polipropileno heterofásico.

20 Dichos copolímeros de propileno heterofásico comprenden una matriz que es ya sea un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio en el que, se dispersa una fase amorfa, que contiene un caucho de copolímero de propileno (elastómero). De esta manera, la matriz de polipropileno contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el elastómero. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico, dichas inclusiones son, por ejemplo visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido o microscopía de fuerza atómica, o por análisis térmico mecánico dinámico
25 (DMTA). Adicionalmente, el polipropileno heterofásico puede contener, en cierta medida un polietileno cristalino, que es un producto de reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico. Dicho polietileno cristalino está presente como la inclusión de la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

30 Una aplicación adecuada de dichas composiciones de polipropileno heterofásico es su uso en tubos tales como el campo de elementos de transmisión, en particular, las fibras ópticas recubiertas, utilizadas en cables de telecomunicaciones que normalmente están protegidos, ya sea individualmente o como un grupo, por tubos de protección.

35 Por ejemplo, una o más fibras ópticas, un grupo, paquete o cinta de fibras ópticas se puede proteger por un material polimérico en forma de un tubo o de una funda flexible, es decir, el tubo de protección. La fibra óptica, junto con su elemento de protección se denomina generalmente en la técnica como "unidad óptica". Un cable óptico puede contener una única unidad óptica o una pluralidad de unidades ópticas. Dicha única o pluralidad de unidades ópticas se denomina en general como el núcleo óptico del cable. El núcleo óptico, a su vez normalmente se inserta en una camisa polimérica protectora. Dicha construcción se conoce como cable de fibra óptica.

40 La solicitud de patente EP No. 1 024 382 divulga un cable de telecomunicaciones que comprende un tubo de protección flexible hecho a partir de un elastómero de poliolefina termoplástica que tiene un módulo de elasticidad por debajo de 500 MPa a temperatura ambiente y un módulo de elasticidad por debajo de 1500 MPa a -40°C. Ejemplos de elastómeros adecuados son copolímeros de etileno-propileno, preferiblemente con más de 10 por ciento de monómeros de etileno, terpolímeros que contienen copolímeros de propileno-etileno, polietileno de ultra-baja densidad o de etileno-octeno, que contienen preferiblemente más de 10% en peso de monómero de octeno. El elastómero también puede contener rellenos inorgánicos para el control de parámetros físicos, tales como
45 propiedades mecánicas y retardo de la llama.

El documento EP1448705 divulga un copolímero de olefina heterofásico que tiene por lo menos una fase amorfa y por lo menos dos fases cristalinas diferentes. Esto hace posible la fabricación de elementos tubulares para cables de telecomunicaciones que han mejorado la capacidad de rasgado. La extrusión será complicada.

50 Una desventaja de las resinas de polipropileno es que en la mayoría de los procesos de extrusión están sujetos a encogimiento posterior a extrusión significativa. Esto significa que en las aplicaciones en las que la estabilidad dimensional de respuesta al encogimiento es importante los parámetros de extrusión se deben adaptar a la composición específica y la operación específica de extrusión para producir una pieza acabada de la dimensión precisa que se requiere. Este problema de encogimiento es particularmente problemático cuando el fabricante tiene varias dimensiones de extrusión y operaciones de extrusión y, posteriormente, desea sustituir una composición
55 diferente o alterar el proceso hasta, por ejemplo aumentar la velocidad de enfriamiento. Este problema se mejora porque las resinas de polipropileno muestran una diferencia de encogimiento posterior al moldeo en la dirección longitudinal y transversal con respecto a la dirección del flujo en el procesamiento.

Aunque se ha realizado una gran cantidad de trabajo de desarrollo en el campo de composiciones de polipropileno heterofásico, que hasta ahora no es posible encontrar una composición de polímero bien equilibrada con respecto a un buen equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto en combinación con un bajo encogimiento.

5 A lo largo de la presente descripción y reivindicaciones, se pretende que el término "tubo" incluya dentro de su significado cualquier elemento que está o puede estar dispuesto en una forma tubular, especialmente dentro de la estructura del cable. Ejemplos de dichos elementos tubulares son tubos de protección que alojan por lo menos un elemento de transmisión o fundas poliméricas dispuestas para rodear porciones internas de un cable de telecomunicaciones, por ejemplo uno o más tubos de protección. Dicha funda polimérica preferentemente está en la forma de un tubo (por ejemplo, extrudido alrededor de dicha porción interna).

10 Resumen de la invención

La presente invención se relaciona con un tubo extrudido que comprende una composición de polipropileno heterofásico que comprende

(a) un copolímero de polipropileno heterofásico

15 (b) un antioxidante que comprende un fenol impedido estéricamente en el que el copolímero de polipropileno heterofásico cumple las siguientes características:

(i) la cantidad relativa de PP cristalino en el copolímero de polipropileno heterofásico está por encima de 20% en peso,

(ii) la cantidad relativa de fracción de solubles fríos de xileno en dicho copolímero de polipropileno heterofásico tiene por lo menos 10% en peso

20 (iii) el contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas (I(E)) de la XCS

cumple la ecuación:

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0.015x(C)^2 \quad (I)$$

en la que C es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción XCS y en la que el contenido de I(E) se define mediante la ecuación:

$$I(E) = \frac{fPEP}{(fEEE+fPEE+fPEP)} \times 100 \quad (II)$$

25 en la que

I(E) es el contenido relativo de aislados para bloquear secuencias de etileno [en %];

fPEP es la fracción de mol de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

30 fPEE es la fracción de mol de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno (EEP) en la muestra;

fEEE es la fracción de mol de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencia que se basan sobre un análisis estadístico de tendencias de datos ¹³C RMN.

El contenido I(E), que también se puede denominar valor de PEP normalizado (nPEP), tiene que cumplir la ecuación (I):

35
$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0.015x(C)^2$$

en la que C es el contenido de comonomero, preferiblemente el contenido de etileno, [% en peso] de la fracción XCS. Dicha clase de composición es adecuada para extrusión de tubos, tales como tubos de protección, con buen equilibrio de impacto de rigidez y bajo encogimiento.

40 Las composiciones de la invención se basan en copolímeros heterofásicos que muestran un equilibrio de tenacidad/encogimiento mejorado y buen tiempo de inducción de oxidación al utilizar la composición de polipropileno heterofásico de la invención. También se mejoran adicionalmente la resistencia al impacto de muesca a -20°C.

La composición de polipropileno heterofásico es adecuada para extrusión de componentes huecos, tales como tubos con equilibrio de rigidez/impacto y bajo encogimiento.

Fenol estéricamente impedido significa que el fenol se impide estéricamente por sustituyentes, por ejemplo, grupos tert-butilo en la posición 6 y 2. Esto se describe adicionalmente en el libro; Stabilization of Polymeric Materials, Hans Zweifel, Springer, 1977, véase capítulo 2.1.2.1, páginas 43-47.

- 5 Ejemplos típicos de componentes de fenol con impedimento estérico adecuados como antioxidantes en el sentido de las presentes invenciones incluyen Pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-tert. butil-4-hidroxifenil)-propionato (CAS-no. 6683-19-8), Octadecil 3-(3',5'-di-tert. butil-4-hidroxifenil)propionato (CAS-no. 2082-79-3), 1,3,5-Tris(3',5'-di-tert. butil-4'-hidroxibencil)-isocianurato (CAS-no. 27676-62-6).

La cantidad de antioxidante que comprende un fenol estéricamente impedido es apropiadamente 0.1 a 2.0% en peso de la composición de polipropileno heterofásico, apropiadamente 0.2 a 1.0% en peso.

10 Descripción detallada

El copolímero de polipropileno heterofásico puede tener un contenido de comonomero total definido como la suma de contenido de etileno y α -olefinas con 4-10 átomos de carbono en el rango de 7 a 26% en peso, apropiadamente 7 a 20% en peso, más apropiadamente 8 a 15% en peso, incluso más apropiadamente 8 a 12% en peso. Apropiadamente el contenido de etileno está en el rango de 7 a 26% en peso, apropiadamente 7 a 20% en peso, más apropiadamente 8 a 15% en peso, incluso más apropiadamente 8 a 12% en peso.

15 La cantidad relativa de PP cristalino en el copolímero de polipropileno heterofásico es apropiadamente aproximadamente 25% en peso, más apropiadamente aproximadamente 30% en peso. Adicionalmente la cantidad de PP cristalino en el copolímero de polipropileno heterofásico es apropiadamente menos de 45% en peso, más apropiadamente menos de 40% en peso.

20 En una realización de la invención el copolímero de polipropileno heterofásico tiene un contenido de etileno de la fracción XCS de 32 a 70% en peso, apropiadamente 33 a 60% en peso y más apropiadamente 35 a 50% en peso.

En una realización adecuada el copolímero de polipropileno heterofásico se caracteriza por una viscosidad intrínseca de la fracción XCS en el rango de 1.5 a 7.0 dl/g, apropiadamente 2.0 a 5.0 dl/g, más apropiadamente 2.5 a 5.0 dl/g.

25 En una realización adicional el copolímero de polipropileno heterofásico cumplirá las siguientes características:

(iii) 90 - 70% en peso de fracción de insolubles fríos de xileno (XCI) que tiene un contenido de etileno en el rango de 1.0 a 10.0% en peso y un contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas (I(E)) de menos de 20%, y

30 (iv) 30 - 10% en peso de XS (XCS) de solubles fríos de xileno con C2 de XCS de fracción que tiene un contenido de etileno en el rango de 30 a 60% en peso y un contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas (I(E)) de menos de 45%.

En una realización más adecuada el copolímero de polipropileno heterofásico tiene las siguientes características:

(v) un contenido de propileno cristalino con un punto de fusión (Tm) a partir de análisis de DSC de acuerdo con ISO 11357 en el rango de 160 a 170°C y

35 (vi) opcionalmente un contenido de polietileno cristalino con un punto de fusión del análisis de DSC de acuerdo con ISO 11357 en el rango de 105 a 130°C.

Incluso más apropiadamente, el copolímero de polipropileno heterofásico tiene un contenido de polietileno cristalino detectable que cumple la ecuación $Hm-PE / Hm-PP < 5$. Esto significa que la fracción PE en el copolímero de polipropileno heterofásico tiene una fracción cristalina. Esto se mide como Hm-PE y es apropiadamente menor de 2.0 kJ/mg, apropiadamente menor de 1.0 kJ/mg, más apropiadamente 0.8 kJ/mg.

40 En una realización el copolímero de polipropileno heterofásico es en una cantidad de 50 a 99% en peso de la composición de polipropileno heterofásico, apropiadamente 75 a 98% en peso.

En una realización la composición de polipropileno heterofásico tiene un MFR₂ de 1.0 a 10 g/10 min medido a 230°C, apropiadamente 2.0 a 6.0 g/10 min. El MFR₂ se equilibrará para la aplicación. El MFR₂ bajo mejorará las propiedades mecánicas al impartir salida de extrusión. Estas dos propiedades necesitan ser equilibradas una contra la otra.

45 En una realización la composición de polipropileno heterofásico comprende una cantidad de 0.1 a 3.0% en peso de relleno de refuerzo, apropiadamente talco. La cantidad de talco no debe ser demasiada. La cantidad de talco se debe seleccionar con el fin de no tener ningún efecto de nucleación evidente. Esto se puede observar como más o menos sin cambio en Tc-PP. El cambio en Tc-PP de una composición de polipropileno heterofásico con y sin talco será menor de 5.0°C, apropiadamente menor de 3.0°C. El talco tiene el efecto sorprendente de mejorar el OIT a 210°C. Adicionalmente tiene el efecto de reducir el encogimiento. En una realización de la invención no se agrega agente de nucleación en la composición de polipropileno heterofásico.

Un relleno de refuerzo aumenta las propiedades termomecánicas del polímero, especialmente la rigidez y resistencia al calor, lo que resulta por ejemplo en una mayor temperatura de distorsión de calor.

La composición de polipropileno heterofásico puede comprender adicionalmente una cantidad de 0.1 a 10% en peso de aditivos y/o rellenos adicionales, apropiadamente 0.2 a 2.0% en peso.

- 5 En cuanto a los aditivos opcionales, la composición de polímero de la invención contiene adecuadamente aditivos convencionales para aplicaciones de tubos, tales como tubos de protección, que incluyen sin limitación, antioxidantes, estabilizadores de luz UV, absorbentes, clarificadores, abrillantadores, eliminadores de ácidos, agentes de procesamiento, así como agentes de deslizamiento, adecuadamente uno o más aditivos seleccionados por lo menos de un grupo de antioxidantes, estabilizadores de luz UV, clarificadores, abrillantadores, eliminadores de ácidos, agentes de procesamiento y agentes de deslizamiento. Los aditivos se pueden utilizar en cantidades convencionales.

- 15 En una realización más adecuada la composición de polipropileno heterofásico tiene un antioxidante adicional que comprende por lo menos uno de un grupo amina. Este antioxidante adicional es apropiadamente un aditivo UV, tal como estabilizadores y/o absorbentes. El aditivo adicional apropiadamente comprende un grupo amina, ejemplos de dichos son Poli((6-((1,1,3,3-tetrametilbutil)amino)- 1,3,5-triazina-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanedil ((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)) (CAS no 71878-19-8), 2-hidroxi-4-n-octoxi-benzofenona (CAS-no. 1843-05-6), 2,4-di-t-butilfenil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato (CAS-no. 4221-80-1), n-Hexadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato (67845-93-6), Poli[2-hidroxi-4-(acrilolioxietoxi)benzofenona] (CAS-no. 29963-76-6), 2-(3',5'-di-t-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol (CAS-no. 3864-99-1), 2-(3'-t-butil-5'-metil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol (CAS-no. 3896-11-5), 2-(3',5'-di-1,1-dimetilpropil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol (CAS-no. 25973-55-1), 2-(2'-Hidroxi-5'-t-octilfenil) benzotriazol (CAS-no. 3147-75-9), 2-(2'-Hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol (CAS-no. 2440-22-4), 2,2'-metileno-bis(6-(2H-benzotriazol-2-il)4-1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol) (CAS-no. 103597-45-1), 2-(2-Hidroxi-3,5-di-(a,a-dimetilbencil) fenil)-2H-benzotriazol (CAS-no. 70321-86-7), 2-(4,6-Difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol (CAS-no. 147315-50-2), 2-(2'-Hidroxi-3', 5'-di-t-butilfenil)benzotriazol (CAS-no. 3846-71-7), 2-Etil, 2'-etoxi-oxalanilida (CAS-no. 23949-66-8), 2-[4,6-Bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi) fenol (CAS-no. 2725-22-6), Pentaeritritol tetrakis (2-ciano-3,3-difenilacrilato) (CAS-no. 178671-58-4), Bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato (CAS-no. 52829-07-9), Bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato (CAS-no. 41556-26-7), Propanedioic acid, ((4-metoxifenil)-metileno), éster de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) (CAS-no. 147783-69-5), N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-N,N'-hexametileno-bis(formamida) (CAS-no. 124172-53-8), El polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol (CAS-no. 65447-77-0), Bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato (CAS-no. 129757-67-1) y Bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) (3,5-bis(1,1-dimetil-4-hidroxifenil metil)butilpropandioato (CAS-no. 63843-89-0). Más apropiadamente el antioxidante adicional comprende por lo menos uno de un grupo amina que comprende un grupo amina terciaria.

- 25 En una realización incluso más adecuada la composición de polipropileno heterofásico comprende un desactivador de metal y/o estabilizador de UV/absorbente, aún más apropiado una combinación de un desactivador de metal y un estabilizador de UV/absorbente.

Una realización de la invención es un tubo extrudido, apropiadamente un tubo de protección. Apropiadamente el tubo de protección se utiliza para un cable de fibra óptica. Dicho cable de fibra óptica comprende por lo menos un tubo de protección, apropiadamente varios tubos de protección.

- 40 Preparación del copolímero de polipropileno heterofásico

El copolímero de polipropileno heterofásico se produce en un proceso de múltiples etapas que comprende por lo menos tres reactores conectados en serie, en los que se produce primero la matriz de homopolímero de polipropileno (A) y en una etapa posterior el copolímero de propileno (B) se produce en la presencia de la matriz (A).

- 45 Una posibilidad adicional para preparar el copolímero de polipropileno heterofásico de la presente invención es mezclar un copolímero de polipropileno heterofásico producido en un proceso de múltiples etapas que comprenden por lo menos tres reactores conectados en serie, en los que primero se produce la matriz de homopolímero de polipropileno (A) y en una etapa posterior el copolímero de propileno (B) se produce en la presencia de la matriz (A), con cantidades adicionales específicas de matriz de homopolímero de polipropileno (A) con el fin de alcanzar las propiedades objetivo de la fracción XCS.

- 50 En una realización preferida la matriz de homopolímero de polipropileno (A) se produce en un reactor de suspensión y un reactor de fase de gas posterior y después de esto el copolímero de propileno (B) se produce en por lo menos un reactor de fase de gas adicional.

- 55 De acuerdo con lo anterior la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se puede producir normalmente en una cascada de por lo menos 3 reactores con un 4to reactor opcional, en el que el primer reactor es un reactor a granel líquido preferiblemente de diseño de bucle y todos los reactores posteriores son reactores de fase de gas, preferiblemente de diseño de lecho fluidizado.

Preferiblemente, los componentes producidos en los dos primeros reactores son homopolímeros de propileno cristalizables (obteniendo la matriz), mientras que el componente producido en el tercer reactor es un copolímero predominantemente amorfo con mayores cantidades de comonómero. Opcionalmente se puede producir un componente adicional en el cuarto reactor, que es ya sea un copolímero predominantemente amorfo o un homo- o copolímero de etileno cristalino.

En el caso del copolímero de polipropileno heterofásico, se produce en tres o cuatro reactores de polimerización (R1), (R2), (R3) y (R4) opcional, la matriz (A) de la composición de polipropileno, es decir el homopolímero de polipropileno, se produce en el reactor (R1) de polimerización, como en el reactor de suspensión (SR1), por ejemplo en el reactor de bucle (LR1), y el reactor (R2) de polimerización, como en el reactor de fase de gas (GPR-1), mientras que el copolímero predominantemente amorfo (B) se produce en el reactor (R3) de polimerización, por ejemplo en el reactor de fase de gas (GPR-2) y en el reactor (R4) de polimerización opcional, por ejemplo en el reactor de fase de gas opcional (GPR-3).

Se prefiere que

- (a) en un primer reactor se polimeriza el propileno obteniendo una primera fracción de homopolímero de propileno,
- (b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno en un segundo reactor,
- (c) polimerizar en dicho segundo reactor en la presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno el propileno adicional que se obtiene de una segunda fracción de homopolímero de propileno, dicha primera fracción de homopolímero de propileno y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno forman la matriz (A),
- (d) transferir dicha matriz (A) en un tercer reactor,
- (e) polimerizar en dicho tercer reactor en la presencia de la matriz (A) propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₀ obteniendo un copolímero de propileno predominantemente amorfo (B), dicha matriz (A) y dicho copolímero de propileno predominantemente amorfo (B) forman el copolímero de polipropileno heterofásico.

En un modo preferido adicional se utiliza un tercer reactor de fase de gas, de tal manera que comprende las etapas

- (f) transferir la composición obtenida en la etapa (e) a un cuarto reactor y
- (g) polimerizar en dicho cuarto reactor en la presencia del copolímero de polipropileno heterofásico obtenido en el cuarto reactor la fracción de propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₀ obteniéndose un copolímero de propileno predominantemente amorfo (B) adicional, dicho copolímero de propileno predominantemente amorfo (B) adicional junto con el copolímero de polipropileno heterofásico de la etapa (e) forman el copolímero de polipropileno heterofásico final. Al utilizar - como se indicó anteriormente - un reactor de bucle y por lo menos un reactor de fase de gas en configuración en serie y que trabaja en diferentes condiciones, se puede obtener una matriz de homopolímero de propileno multimodal (por ejemplo bimodal) (A).

El primer reactor es preferiblemente un reactor de suspensión y puede ser cualquier reactor de tanque de lecho continuo o agitado simple o reactor de bucle que opera a granel o suspensión. A granel significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos 60% (p/p) del monómero. De acuerdo con la presente invención el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (a granel).

El segundo reactor, el tercer y el cuarto reactor opcional son preferiblemente reactores de fase de gas. Dichos reactores de fase de gas se pueden ya sea reactores mezclados mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente los reactores de fase de gas comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/seg. De esta manera se aprecia que el reactor de fase de gas es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico. De esta manera en una realización preferida el primer reactor es un reactor de suspensión, como el reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor son reactores de fase de gas. De acuerdo con lo anterior para el proceso actual por lo menos tres, preferiblemente se utilizan tres reactores de polimerización, a saber un reactor de suspensión, como el reactor de bucle, un primer reactor de fase de gas y un segundo reactor de fase de gas se conectan en serie. Si es necesario se coloca antes del reactor de suspensión un prerreactor de polimerización.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase de bucle-gas", tal como se desarrolló por Borealis (conocido como la tecnología BORSTAR®) que se describe por ejemplo en la literatura de patente, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

Un proceso de fase de suspensión y gas adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el proceso actual para producir el copolímero de polipropileno heterofásico como se definió anteriormente las condiciones para el primer reactor, es decir el reactor de suspensión, como un reactor de bucle, pueden ser como sigue:

- la temperatura está dentro del rango de 50°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente entre 62 y 85°C,

- la presión está dentro del rango de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,

- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

5 Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir el reactor de fase de gas, en el que las condiciones son preferiblemente como sigue:

- la temperatura está dentro del rango de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente entre 75 y 95°C,

- la presión está dentro del rango de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,

10 - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

Las condiciones en el tercer reactor y cuarto reactor son similares al segundo reactor.

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas de reactor.

15 En una realización del proceso para producir el copolímero de polipropileno heterofásico, el tiempo de residencia en el reactor a granel, por ejemplo de bucle está en el rango 0.1 a 3.5 horas, por ejemplo 0.15 a 3.0 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase de gas generalmente será 0.2 a 6.0 horas, como 0.5 a 5.0 horas.

Si se desea, la polimerización se puede efectuar en una forma conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir en el reactor de suspensión, como en el reactor de bucle, y/o como un modo condensado en los reactores de fase de gas.

20 Preferiblemente, el proceso también comprende una etapa de prepolimerización con el sistema de catalizador, como se describe en detalle adelante, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un cocatalizador.

En una realización preferida, la prepolimerización se conduce como polimerización de suspensión a granel en propileno líquido, es decir la fase líquida principalmente comprende propileno, con menor cantidad de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos aquí.

25 La reacción de prepolimerización normalmente se conduce a una temperatura de 10 a 60°C, preferiblemente desde 15 hasta 50°C, y más preferiblemente desde 20 hasta 45°C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. De esta manera, la presión puede ser desde 20 hasta 100 bar, por ejemplo 30 a 70 bar.

30 Los componentes de catalizador preferiblemente se introducen todos a la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) se pueden cargar por separado es posible que solo una parte del cocatalizador se introduce en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas de prepolimerización posteriores. También en dichos casos es necesario introducir mucho cocatalizador en la etapa de prepolimerización ya que se obtiene una reacción de polimerización suficiente allí.

35 También es posible agregar otros componentes a la etapa de prepolimerización. De esta manera, se puede agregar hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Adicionalmente, se puede utilizar el aditivo antiestático para prevenir las partículas que se adhieren entre sí o a las paredes del reactor. El control preciso dentro de las condiciones de prepolimerización y parámetros de reacción está dentro de la experticia de la técnica.

40 De acuerdo con la invención el copolímero de polipropileno heterofásico se obtiene es mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas, como se describió anteriormente, en la presencia de un sistema de catalizador.

Como se señaló anteriormente en el proceso específico para la preparación del copolímero de polipropileno heterofásico como se definió anteriormente, se debe utilizar un catalizador Ziegler-Natta específico.

45 De acuerdo con lo anterior, el catalizador Ziegler-Natta se describirá ahora en más detalle. El catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador Ziegler-Natta sólido, que comprende compuestos de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de IUPAC, como titanio, un compuesto del metal del Grupo 2, como un donador de magnesio, y un donador interno que es preferiblemente un compuesto no ftálico, más preferiblemente un éster de ácido no ftálico, aún más preferiblemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos como se describe en más detalle adelante. De esta manera, el catalizador está completamente libre de compuestos ftálicos no deseados.

Adicionalmente, el catalizador sólido está libre de cualquier material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, pero el catalizador se autosoporta.

El catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) se puede definir adicionalmente a través de la ruta por la cual se obtiene.

5 De acuerdo con lo anterior, el catalizador Ziegler-Natta (ZN-C) preferiblemente se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de por lo menos un compuesto alcoxi del metal del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende en adición al grupo funcional hidroxilo por lo menos un grupo funcional éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

10 a₂) una solución de por lo menos un compuesto alcoxi del metal del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

15 a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi del metal del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) proporcionar una solución del alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_{n'}X_{2-n'}$ y $M(OR_2)_{m'}X_{2-m'}$, en la que M es un metal del Grupo 2, X es halógeno, R_1 y R_2 son grupos alquilo diferentes de átomos de carbono C_2 a C_{16} , y $0 \leq n < 2.0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, dado que n y $m \neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

20 b) agregar dicha solución de la etapa a) a por lo menos un compuesto de un metal de transición de Grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas de componente de catalizador sólido,

y agregar un donador de electrones interno, preferiblemente un donador interno no ftálico, en cualquier etapa antes de la etapa de la etapa c).

El donador interno o precursor del mismo se agrega preferiblemente a la solución de la etapa a).

25 De acuerdo con el procedimiento anterior el catalizador Ziegler-Natta se puede obtener a través de método de precipitación o por medio de emulsión (sistema líquido/líquido de dos fases) - método de solidificación que depende de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

En ambos métodos (precipitación o emulsión-solidificación) la química del catalizador es la misma.

30 En el método de precipitación se lleva a cabo la solución de la etapa a) con por lo menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y la mezcla de reacción completa se mantiene por lo menos a 50°C, más preferiblemente en el rango de temperatura de 55°C a 110°C, más preferiblemente en el rango de 70°C a 100°C, para asegurar la precipitación completa del componente de catalizador en la forma de partículas sólidas (etapa c). En el método de emulsión- solidificación en la etapa b) la solución de la etapa a) normalmente se agrega a por lo menos un compuesto de metal de transición a una baja temperatura, tal como desde -10 a por debajo de 50°C, preferiblemente desde -5 a 30°C. Durante agitación de la emulsión la temperatura normalmente se mantiene a - 10 a por debajo de 40°C, preferiblemente desde -5 a 30°C. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición de catalizador activa. La solidificación (etapa c) de las gotitas se lleva a cabo apropiadamente al calentar la emulsión a una temperatura de 70 a 150°C, preferiblemente a 80 a 110°C.

40 El catalizador preparado por el método de emulsión - solidificación preferiblemente se utiliza en la presente invención.

En una realización preferida en la etapa a) se utilizan la solución de a₂) o a₃), es decir una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferiblemente el metal del Grupo 2 es magnesio.

45 Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar in situ en la primera etapa del proceso de preparación de catalizador, la etapa a), al hacer reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol(s) como se describió anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden ser compuestos alcoxi de magnesio preparados por separado o incluso pueden aún estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y se utilizan como tal en el proceso de preparación de catalizador de la invención.

50 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes hídricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferidos (A) son monoéteres de glicol C_2 a C_4 , en los que los grupos funcionales de éter comprenden desde 2

hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente desde 4 hasta 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol, 2-hexiloxi etanol y 1,3-propileno-glicol-monobutil éter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicolmonobutil éter, 3-butoxi-2-propanol que son particularmente preferidos.

5 Alcoholes monohídricos preferidos (B) son de fórmula ROH, con R es un residuo alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol o octanol.

Preferiblemente se utilizan y emplean una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, en una relación de mol de Bx:Ax o B:A desde 8:1 a 2:1, más preferiblemente 5:1 a 3:1.

10 Los compuestos alcoxi de magnesio pueden ser un producto de reacción de alcohol(s), como se definió anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoxi magnesio y haluros de alquil magnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferiblemente alquilo C₂-C₁₀. Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio, cuando se utilizan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio. Preferiblemente se utilizan los dialquil magnesio. Los dialquil magnesio más preferidos son butil octil magnesio o butil etil magnesio.

15 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar en adición con el alcohol (A) y alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula Rⁿ(OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se utilizan, son alcoholes, en los que Rⁿ es un residuo de hidrocarburo C₂ a C₁₀ de cadena lineal, cíclica o ramificada, y m es un entero de 2 a 6.

20 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan de esta manera del grupo que consiste de dialcóxidos de magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio. Adicionalmente se pueden utilizar una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

25 Los solventes que se emplean para la preparación del presente catalizador se pueden seleccionar entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, de cadena lineal ramificada y cíclica con 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los solventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Los hexanos y pentanos son especialmente preferidos.

30 El compuesto de Mg se proporciona normalmente como una solución de 10 a 50% en peso en un solvente como se indicó anteriormente. Los compuestos de Mg típicos disponibles comercialmente, especialmente soluciones de dialquil magnesio son 20 a 40% en peso de soluciones en tolueno o heptanos.

La reacción para la preparación del compuesto de alcoxi magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40° a 70°C. La temperatura más adecuada se selecciona dependiendo del compuesto de Mg y el alcohol(s) utilizado.

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de titanio, más preferiblemente un haluro de titanio, como TiCl₄.

35 El donador interno no ftálico utilizado en la preparación del catalizador utilizado en la presente invención preferiblemente se selecciona de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, derivados de 1,3-diéteres, y mezclas de los mismos. Especialmente los donadores preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoin saturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquier derivados y/o mezclas de los mismos. Ejemplos preferidos son por ejemplo maleatos y citraconatos sustituidos, aún más preferiblemente citraconatos.

40 En el método de emulsión, el sistema líquido a líquido de dos fases se puede formar simplemente al agitar y opcionalmente agregar (adicionalmente) solvente(s) y aditivos, tales como el agente que minimiza turbulencia (TMA) y/o los agentes de emulsificación y/o estabilizadores de emulsión, como surfactantes, que se utilizan en una forma conocida en la técnica para facilitar la formación de y/o estabilizar la emulsión. Preferiblemente, los surfactantes son polímeros acrílicos o metaacrílicos. Los (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados se prefieren en particular tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato y mezclas de los mismos. Si se utiliza el agente que minimiza turbulencia (TMA), preferiblemente se selecciona de polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Se prefiere aún más el polideceno.

45 El producto en partículas sólido obtenido mediante el método precipitación o de emulsión - solidificación se puede lavar por lo menos una vez, preferiblemente por lo menos dos veces, aún más preferiblemente por lo menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador adicionalmente se puede secar, como mediante evaporación o enjuagado con nitrógeno, o se puede suspender en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

55

ES 2 637 434 T3

5 El catalizador Ziegler-Natta obtenido finalmente deseablemente está en la forma de partículas que tienen generalmente un rango de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm , preferiblemente 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área de superficie por debajo de 20 g/m^2 , más preferiblemente por debajo de 10 g/m^2 . Normalmente la cantidad de Ti es 1 a 6% en peso, Mg 10 a 20% en peso y el donador 10 a 40% en peso de la composición de catalizador.

La descripción detallada de la preparación de catalizadores adecuados se divulga en los documentos WO 2012/007430, EP 2610271, EP 261027 y EP 2610272. El catalizador Ziegler-Natta preferiblemente se utiliza en asociación con un cocatalizador de alquil aluminio y donadores externos opcionales.

10 Como componente adicional en el proceso de polimerización instantánea está preferiblemente presente un donante externo. Los donantes externos adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente utilizar un silano. Lo más preferido es utilizar silanos de la fórmula general



15 en la que R^a , R^b y R^c representan un radical de hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en la que p y q son números que varían de 0 a 3 con su suma $p + q$ es igual o inferior a 3. R^a , R^b y R^c se pueden seleccionar de forma independiente el uno del otro y pueden ser el mismo o diferente. Ejemplos específicos de dichos silanos son (tert-butil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (fenil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y (ciclopentil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, o de la fórmula general



20 en la que R^3 y R^4 pueden ser los mismos o diferentes a representa un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

25 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en el grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono. En particular se prefiere que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert-butilo, terr-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferiblemente ambos R^1 y R^2 son los mismos, aún más preferiblemente ambos R^3 y R^4 son un grupo etilo.

Especialmente los donadores externos preferidos sin el donador dicitopentil dimetoxi silano (donador D) o el donador ciclohexilmetil dimetoxi silano (donador C).

30 En adición al catalizador Ziegler-Natta y el donador externo opcional se puede utilizar un cocatalizador. El cocatalizador es preferiblemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo organo aluminio, tal como un compuesto de aluminio, como aluminio alquilo, haluro de aluminio o compuesto de haluro aluminio alquilo. De acuerdo con lo anterior, en una realización específica el cocatalizador es un trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquil aluminio o bicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En 35 una realización específica el cocatalizador es trietilaluminio (TEAL).

Preferiblemente la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (ED) [Co/ED] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] se debe elegir cuidadosamente.

De acuerdo con lo anterior,

40 la relación de mol del cocatalizador (Co) con el donador externo (ED) [Co/ED] debe estar en el rango de 5 a 45, preferiblemente está en el rango de 5 a 35, más preferiblemente está en el rango de 5 a 25; y opcionalmente (b) la relación de mol de cocatalizador (Co) con compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el rango de por encima de 80 a 500, preferiblemente está en el rango de 100 a 350, aún más preferiblemente está en el rango de 120 a 300.

El copolímero de polipropileno heterofásico de acuerdo con esta invención preferiblemente se produce en la presencia de

45 (a) un catalizador Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de Grupo 4 a 6 de IUPAC, un compuesto de metal del Grupo 2 y un donador interno, en el que dicho donador interno es un compuesto no ftálico, preferiblemente es un éster de ácido no ftálico y aún más preferiblemente es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;

(b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

50 (c) opcionalmente un donador externo (ED).

Se prefiere que el donador interno (ID) se selecciona de opcionalmente malonatos sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferiblemente el donador interno (ID) es un citraconato. Adicionalmente o alternativamente, la relación molar de cocatalizador (Co) con el donador externo (ED) [Co/ED] es 5 a 45.

- 5 En caso de que el copolímero de polipropileno heterofásico se prepare mediante la composición de las fracciones definidas anteriormente, cualquiera de los aditivos se pueden agregar juntos o después de dicha etapa de combinación. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en la composición antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de composición de una sola etapa. Alternativamente, una tanda maestra se puede formular, en la que el copolímero de polipropileno heterofásico se mezcla primero con sólo algunos de los aditivos.
- 10 Para la mezcla, se pueden utilizar una composición convencional o aparato de mezcla, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. La extrusora de doble husillo puede ser cogiratoria o de cogiratoria, preferiblemente cogiratoria. Preferiblemente, la composición se preparará al mezclar los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura, que es suficientemente alta para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones utilizadas en el funcionamiento de la extrusora se conocen en la técnica. Normalmente la temperatura se puede seleccionar del rango de 150 a 350°C. La presión utilizada para la extrusión es preferiblemente de 50 a 500 bar. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora están por lo general en forma de gránulos. Estos gránulos se procesan adicionalmente, preferiblemente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de las composiciones de la invención.
- 15
- 20 El mezclado opcional mencionado anteriormente de un copolímero de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención con un material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A) preferiblemente se desarrolla antes o en combinación con la adición de aditivos o tandas maestras.

De esta manera, en una realización adicional un copolímero de polipropileno heterofásico, preparado como se describió anteriormente, se mezcla con el material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A). En esta realización un copolímero de polipropileno heterofásico, preparado como se describió anteriormente, se denomina el "copolímero de polipropileno heterofásico base".

25

Una matriz de material de homopolímero de polipropileno (A) obtenida después del primer reactor de fase de gas de un proceso como se describió anteriormente se toma como un patrón de mezcla, que lleva a una "dilución" del "copolímero de polipropileno heterofásico base", en el cual las propiedades de la fracción XCS se pueden optimizar en vista de la cantidad de XCS y desarrollo mecánico, al agregar cuidadosamente cantidades específicas del material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A).

30

Preferiblemente dichas mezclas comprenden 60 a 99% en peso, preferiblemente 65 a 95% en peso y más preferiblemente 68 a 93% en peso de "copolímero de polipropileno heterofásico base" y 1.0 a 40% en peso, preferiblemente 5 a 35% en peso y más preferiblemente 7 a 32% en peso de material de matriz de homopolímero de polipropileno adicional (A).

35

Para mezclar de nuevo la composición convencional o el aparato de mezcla, por ejemplo se puede utilizar un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble tornillo. La extrusora de doble husillo puede ser cogiratoria o contra-giratoria, preferiblemente cogiratoria.

Métodos de prueba

- 40 Cuantificación de microestructura mediante espectroscopía de RMN

Se utilizó espectroscopia cuantitativa de resonancia nuclear magnética (RMN) para cuantificar la isotacticidad y regiorregularidad de los homopolímeros de propileno.

Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa se registraron en la solución de estado utilizando un espectrómetro de 400 RMN Bruker Avance III que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un ^{13}C optimizado con cabezal de sonda de temperatura ampliado de 10 mm a 125°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos.

45

Para los homopolímeros de propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante por lo menos 1 hora. Luego de inserción dentro del imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para alta resolución necesaria para la cuantificación de distribución de la tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). La excitación de impulso único estándar se empleó utilizando el esquema de desacoplamiento NOE y de dos niveles WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Un total de 8192 transitorios (8k) se adquirieron por espectros.

50

55

Se procesaron espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de RMN cuantitativos, las propiedades cuantitativas integradas y relevantes se determinaron a partir de las integrales utilizando programas de ordenador privados.

Para los homopolímeros de propileno todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm.

- 5 Las señales características corresponden a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253;; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o se observaron comonómeros.

- 10 La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de la integración de la región de metilo entre 23.6-19.7 ppm para corregir cualesquier sitios no relacionados con las secuencias estereo de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de regiodefectos y comonómeros en la cuantificación de la distribución de la tacticidad se corrigió mediante sustracción de regiodefectos y comonómeros integrales representativos de las regiones integrales específicas de las secuencias estereo.

- 15 La isotacticidad se determinó en el nivel de pentada y se reportó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentada:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

- 20 La presencia de regiodefectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de la dos sitios de metilo a 17.7 y 17.2 ppm y se confirmó por otros sitios característicos. Las señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos no se observaron (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La cantidad de regiodefectos 2,1 eritro se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios de metilo característicos a 17.7 y 17.2 ppm:

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

- 25 La cantidad de 1,2 propeno primario insertado se cuantificó con base en la región de metilo con la corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionada con la inserción primaria y para sitios de inserción primarios excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{\text{CH3}} + P_{12e}$$

La cantidad total de propeno se cuantificó como la suma de propeno insertado primario y todos los otros regiodefectos presentes:

30
$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

El porcentaje en moles de regiodefectos 2,1 eritro se cuantificó con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ mol.}\% = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

Determinación de comonómero mediante espectroscopia de RMN

- 35 Se utilizó adicionalmente resonancia nuclear magnética cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonómero y la distribución de comonómero de la secuencia de polímeros. Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos se registran en la solución de estado utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que opera a 400.15 y 100.62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de temperatura ampliado de 10 mm ^{13}C optimizado a 125°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con acetilacetato de cromo (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), lo que resulta en una solución 65 mM de agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para asegurar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque de calor, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante por lo menos 1 hora. Luego de inserción dentro del imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Esta configuración fue elegida principalmente para alta resolución y cuantitativamente necesaria para la cuantificación de contenido de etileno exacta. Se empleó excitación de impulso único estándar sin NOE, utilizando un ángulo de punta optimizado, retraso de reciclo de 1 s y un esquema de desacoplamiento de dos niveles WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28,1128). Un total de 6144 transitorios (6k) se adquirieron por espectros.
- 40
- 45

Se procesaron espectros RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos, propiedades cuantitativas integradas y relevantes determinadas a partir de integrales utilizando programas de ordenador privados. Todos los desplazamientos químicos fueron referenciados indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm, utilizando el desplazamiento químico del solvente. Este método permitió referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron las señales características que corresponden a la incorporación de etileno Cheng, HN, *Macromolecules* 17 (1984), 1950). Con las señales características que corresponden a regiodefectos 2,1 eritro de observa (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984,17,1950, y en W-J. Wang and S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) la corrección por la influencia de los regiodefectos sobre las propiedades determinadas. No se observaron señales de característica correspondiente en otros tipos de regiodefectos.

La fracción de comonomero se cuantificó utilizando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) a través de la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral en los espectros $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método fue elegido por su robusta naturaleza y la capacidad para dar cuenta de la presencia de regiodefectos cuando sea necesario. Las regiones integrales se ajustan ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el rango de contenidos de comonomero encontrados.

Para los sistemas donde sólo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang et. al. se modificó para reducir la influencia de las integrales diferentes de cero de sitios que son conocidos por no estar presentes. Este método reduce la sobreestimación del contenido de etileno dichos tales sistemas y se logró mediante reducción del número de sitios utilizados para determinar el contenido absoluto de etileno a:

$$E = 0.5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0.5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

A través del uso de este conjunto de sitios, la ecuación integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0.5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$$

utilizando la misma notación utilizada en el artículo de Wang et. al. (Wang, WJ., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones utilizadas para contenido de propileno absoluta.

Se calculó la incorporación de comonomero porcentaje de mol a partir de la fracción molar:

$$E [\text{mol}\%] = 100 * fE$$

Se calculó la incorporación de comonomero en porcentaje en peso a partir de la fracción molar:

$$E [\text{wt}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

La distribución de secuencia de comonomeros en el nivel de triada se determinó utilizando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método fue elegido por sus robustas regiones de naturaleza e integración ligeramente ajustadas para aumentar la aplicabilidad a un amplio rango de contenidos de comonomero.

La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso): La cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25°C de acuerdo con ISO 16152; Quinta edición; 2005-07-01.

Viscosidad intrínseca (IV)

El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de VI, por ejemplo de los XCS se midieron de acuerdo con ISO 1628/1 en decalina a 135°C.

El análisis DSC, temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (T_c) y cristalización de entalpía (H_c): medidos con una calorimetría de barrido diferencial TA Instrument Q200 (DSC) en muestras de 5 a 7 mg. El DSC se ejecuta de acuerdo con ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el rango de temperatura de -30 a + 225°C. La temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento, respectivamente, a partir de la primera etapa de calentamiento en el caso de las redes.

La temperatura de transición vítrea T_g se determina por análisis térmico mecánico dinámico de acuerdo con ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión sobre muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100°C y 150°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min y una frecuencia de 1 Hz. La muestra se comprime moldeada de acuerdo con la ISO 1872-2: 2007

El MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga)

El índice de fluidez de fusión se mide como el MFR₂ de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2.16 kg de carga) para el polipropileno y de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg de carga) para el polietileno y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por consiguiente la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de flujo fundido, menor es la viscosidad del polímero.

5 Resistencia al impacto de muesca Charpy (NIS)

El impacto de muesca Charpy se midió de acuerdo con ISO 179/1eA a +23°C y a -20°C utilizando una muestra de prueba moldeada por inyección (80 x 10 x 4 mm³) producida de acuerdo con ISO 1873-2.

OIT

- 10 El tiempo de inducción a oxidación (OIT) a 210°C se determinó con un TA Instrument Q20 de acuerdo con ISO 11357-6. La calibración del instrumento se realizó con indio y estaño, de acuerdo con ISO 11357-1. Cada muestra de polímero (geometría cilíndrica con un diámetro de 5 mm y grosor de 0.5± 0.05 mm) se colocó en un crisol abierto de aluminio, se calentó desde 25°C hasta 210°C a una velocidad de 20°C min⁻¹ en nitrógeno con un índice de flujo de gas de 50 mL min⁻¹, y se dejó reposar durante 5 min antes de que se cambie la atmósfera a oxígeno, también a una velocidad de flujo de 50 mL min⁻¹. Las muestras se mantuvieron a temperatura constante, y se registró el calor exotérmico asociado con la oxidación. El tiempo de inducción de oxidación fue el intervalo de tiempo entre el inicio de flujo de oxígeno y la aparición de la reacción oxidativa.

Encogimiento

- 20 El encogimiento se determina por moldeo por inyección de la resina con una máquina de moldeo por inyección en un molde que tiene una cavidad para formar una placa de 150 x 80 x 2 mm³ en línea con la norma ISO 1873-2. Después de enfriar a temperatura ambiente durante 96 horas, se determinaron la longitud y el ancho de la placa para calcular el encogimiento longitudinal y transversal en porcentaje.

Módulo de flexión:

El módulo de flexión se determinó en flexión de 3 puntos de acuerdo con ISO 178 en barras de prueba 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección a 23°C de acuerdo con EN ISO 1873-2.

25 Materiales

Catalizadores

Los catalizadores utilizados en el procedimiento de polimerización para el copolímero de polipropileno heterofásico se prepararon como sigue:

Productos químicos utilizados:

- 30 solución al 20% en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et), BEM), proporcionado por Chemtura 2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem

3-Butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow

bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase

TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals

- 35 Tolueno, proporcionado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación del Catalizador 1 para PP2 y PP3

Preparación del compuesto alcoxi de Mg

- 40 Se preparó solución de alcóxido de Mg al agregar, con agitación (70 rpm), ento 11 kg de una solución al 20% en peso en tolueno de butil etil magnesio (Mg(Bu)(Et)), una mezcla de 4.7 kg de 2-etilhexanol y 1.2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de 45°C. Después de que se completó la adición, la mezcla (70 rpm) de la mezcla de reacción se continuó a 60°C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente 2.3 kg g dedel donador bis(2-etilhexil)citraconato se agregó a la temperatura de mantenimiento de solución de alcóxido de Mg por debajo de 25°C. Se continuó mezclando durante 15 minutos con agitación (70 rpm).

Preparación del componente catalizador sólido

Se agregaron 20.3 kg de $TiCl_4$ y 1.1 kg de tolueno en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Bajo mezclado a 350 rpm y manteniendo la temperatura a $0^\circ C$, 14.5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el Ejemplo 1 se agregó durante 1.5 horas. Se agregaron 1.7 l de VISCOPLEX® 1-254 y 7.5 kg de heptano y después de 1 hora de mezclado a $0^\circ C$ la temperatura de la emulsión formada se elevó a $90^\circ C$ en 1 hora. Después de 30 minutos la mezcla se detuvo, las gotitas de catalizador se solidificaron y se dejó que las partículas de catalizador formadas se sedimentaran. Después de sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a $90^\circ C$ durante 20 minutos seguido de dos lavados con heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano la temperatura se redujo a $50^\circ C$ y durante el segundo lavado a temperatura ambiente. El catalizador así obtenido se utilizó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y di(ciclopentil) dimetoxi silano (donador D) como donador.

La relación molar del cocatalizador (Co) con el donador externo (ED) [Co/ED] y la relación molar del cocatalizador (Co) con el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] se indican en la tabla 1.

La polimerización se lleva a cabo en una planta piloto Borstar, que comprende un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa. Las condiciones de polimerización se indican también en la Tabla 1.

Preparación de catalizador 2 para PP1

En primer lugar, 0.1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ se suspendió en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de $-15^\circ C$ y se agregó 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantiene la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se elevó lentamente a $20^\circ C$. A esta temperatura, se agregó 0.02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición de ftalato, la temperatura se elevó a $135^\circ C$ durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Después, se agregaron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a $135^\circ C$ durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró a partir del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a $80^\circ C$. Luego, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describe en general en por ejemplo las publicaciones de patente EP 491566, EP 591224 y EP 586390.

El catalizador se modificó adicionalmente por pre-polimerización (modificación VCH del catalizador). Se agregaron 35 ml de aceite mineral (parafina líquida PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguido de 0.82 g de trietil aluminio (TEAL) y 0.33 g de dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos se agregó 5.0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti 1.4% en peso) y después de 20 minutos se agregó adicionalmente 5.0 g de vinilciclohexano (VCH). La temperatura se aumentó a $60^\circ C$ durante 30 minutos y se mantuvo así durante 20 horas. Finalmente, la temperatura se redujo a $20^\circ C$ y se analizó la concentración de VCH no reaccionado en la mezcla de aceite/catalizador y se encontró que era 200 ppm en peso.

Como donador externo se utilizó (ciclopentil) dimetoxi silano (donador D).

Tabla 1, Polimerización del copolímero de polipropileno heterofásico

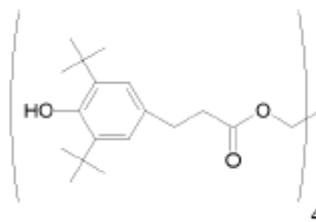
		PP3	PP2	PP1
catalizador		catalizador 1	catalizador 1	catalizador 2
Prepolimerización				
Temperatura	$^\circ C$	20	20	20
[Co/ED]	mol/mol	7	7	7
[Co/TC]	mol/mol	245	240	200
Tiempo de residencia	h	0.34	0.34	0.34
Bucle				
Temperatura	$^\circ C$	80	80	85
H2/C3	mol/kmol	1.2	1.2	1.4
C2/C3	mol/ kmol	0	0	0
División	% en peso	39	41	48

ES 2 637 434 T3

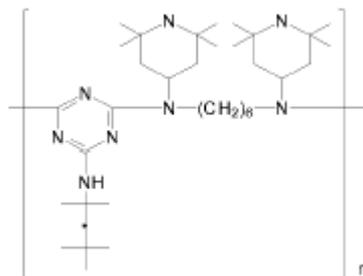
		PP3	PP2	PP1
MFR	g/10 min	6.9	7.0	2.5
XCS	% en peso	2.5	2.5	1.5
GPR1				
Temperatura	°C	80	80	85
C2/C3	mol/kmol	0	0	0
H2/C3	mol/kmol	15.9	14.7	14.0
División	% en peso	43	43	39
MFR	g/10 min	8.3	7.4	2.5
XCS	% en peso	1.9	1.9	1
GPR2				
Temperatura	°C	70	70	75
C2/C3	mol/kmol	524	417	380
H2/C3	mol/kmol	29.38	31.7	550
División	% en peso	18.0	16.0	13
MFR	g/10 min	3.5	3.5	2.5
XCS	% en peso	20.2	18.3	14
contenido de etileno	% en peso	10	8.7	3.6

Aditivos

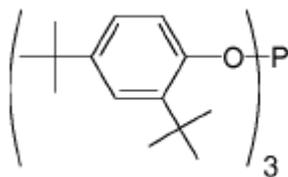
Irganox 1010, fenol estéricamente impedido, tiene CAS no 6683-19-8



5 Chimassorb 944, estabilizador UV, tiene CAS no 71878-19-8



Irgafos 168 (BASF AG, Alemania), antioxidante a base de fósforo, tiene CAS no 31570-04 -4



El estearato de calcio (Croda Polymer Additives, Alemania), eliminador de ácido, tiene CAS no 216-472-8 Hyperform HPN-20E (Milliken, EE.UU.), agente de α -nucleación, sal de Ca del ácido hexahidroftálico

- 5 El talco es el producto comercial "HM2" fabricado por IMI Fabi-(Italia) que tiene un d50 de tamaño de partícula de mediana de 2.4 μm , un tamaño de partícula de corte d95 de 7.7 μm y una superficie específica de 21 m^2/g .

Ejemplos

- 10 Las composiciones de polipropileno se prepararon al mezclar en estado fundido los componentes en un extrusor de doble tornillo cogiratorio del tipo Coperion ZSK 40 (diámetro de tornillo 40 mm, relación L/D 38) a temperaturas en el rango de 170-190°C, utilizando una configuración de tornillo de mezclado de alta intensidad con dos conjuntos de bloques de amasado.

Tabla 2. Composición de polipropileno heterofásico con propiedades

	Unidad	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de la Invención 1	Ejemplo de la Invención 2	Ejemplo de la Invención 3	Ejemplo de la Invención 4
Resina Base		PP1	PP2	PP2	PP2	PP3
Irganox 1010	% en peso	0.033	0.4	0.4	0.4	0.033
Irgafos 168	% en peso	0.067	0.2	0.2	0.2	0.067
estearato de calcio	% en peso	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Chimassorb 944	% en peso				0.15	
MFR ₂	g/10 min			3.22	3.67	3.6
Modificación		PVCH/HPN20E 500 ppm	sin	0.5% de talco	0.5% de talco	0.5% de talco
C2 total	% en peso	5.38	9.57	9.57	9.57	12.34
EEE%	mol	2.49	6.58	6.58	6.58	9.29
EEP%	mol	2.72	5.17	5.17	5.17	6.29
PEP%	mol	2.06	2.06	2.06	2.06	2.35
I(E) Total	%	39.54	14.92	14.92	14.92	13.11
C2 XCS	% en peso	29.91	41.34	41.34	41.34	46.53
EEE	% en mol	10.05	18.5	18.5	18.5	24.51
EEP	% en mol	16.1	22.37	22.37	22.37	22.71
PEP	% en mol	12.62	10.83	10.83	10.83	9.54
I(E) XCS	%	48.26	20.95	20.95	20.95	16.81
C2 XI	% en peso	1.27	4	4	4	4.56

ES 2 637 434 T3

	Unidad	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de la Invención 1	Ejemplo de la Invención 2	Ejemplo de la Invención 3	Ejemplo de la Invención 4
EEE	% en mol	1.14	4.02	4.02	4.02	5.12
EEP	% en mol	0.37	1.18	1.18	1.18	1.36
PEP	% en mol	0.41	0.32	0.32	0.32	0.54
I(E) XI	%	27.15	5.80	5.80	5.80	7.69
Tc-PE	°C	nd	95	95	95	93
Tc-PP	°C	129	122	123	123	123
Tm-PP	°C	168	165	166	166	165
Tm-PE	°C	nd	119	119	119	117
Hm-PP	kJ/mg	104	74	74	74	78
PP cristalino	% en peso	50%	36%	36%	36%	38%
Hm-PE	kJ/mg	n.d.	0.4	0.4	0.4	0.28
PE cristalino	% en peso		0.14	0.14	0.14	0.10
XCS	% en peso	15	18	18	18	20
IV-XCS	dg/l	1.7	4	4	4	5.3
OIT-210°C	min	6	35	42	48	8
NIS @-20°C	kJ/m ²	1.5	5	5	5	7.21
Módulo Flex	MPa	1400	1200	1200	1200	1121
SH-flujo	%	1.54	1.4	1.32	1.32	1.29

SH-flujo significa encogimiento en dirección de flujo y SH-Cross significa encogimiento en dirección transversal. NIS es resistencia al impacto de muesca.

C2 XCS es contenido de etileno del XCS

- 5 Hm-PE es la entalpía de fusión de polietileno y Hm-PP es la entalpía de fusión de polipropileno. PP cristalino y PE cristalino en la composición se calculan se acuerdo con la fórmula

$$\frac{Hm}{H0} \times 100\%$$

- 10 Hm es la entalpía de fusión de la fracción de PP y la fracción de PE en la composición. H0 es la entalpía de la muestra cristalina al 100%, para PP es 207 kJ/mg y PE es 288 kJ/mg (Wang, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2009, 111, 194-202).

- 15 Los ejemplos de la invención dan muy buena rigidez y resistencia al impacto, mientras que mantienen el encogimiento a bajo nivel. A pesar de que el ejemplo comparativo tiene bajo caucho rico en propileno IV, el encogimiento es todavía demasiado alto. Adicionalmente, el talco da mayor OIT como se muestra mediante la comparación del ejemplo de la invención 1 y 2. Al tener mayor viscosidad intrínseca de los solubles en xileno (IV-XCS) se aumenta el NIS significativamente, lo que es un requisito para la aplicación de tubos de protección.

ES 2 637 434 T3

5 Los tubos con diámetro de 12 mm y grosor de pared de 1.8 mm se extrudieron del ejemplo de la invención 2 y el ejemplo comparativo 1 en una línea de extrusión de Battenfeld "PRO R1349". La velocidad del tornillo y el rendimiento se fijaron a 32 rpm y 25 kg/h. La temperatura del cilindro se fijó entre 190 a 230°C desde la zona 1 hasta la zona 4. La temperatura de fusión se fijó en 230°C. La presión de vacío del tanque rociador se fija en 0.3 bar y la temperatura del agua era de 20°C.

Se cortaron 5 muestras de ~ 300 mm y las longitudes se midieron después de 2 h y después de 24 horas [humedad relativa 50% y temperatura 23°C]. El encogimiento promedio de longitud se determinó en %. El diámetro externo se midió y el encogimiento se midió inmediatamente y después de 24 horas.

	Unidad	Ejemplo de la Invención 2	Ejemplo Comparativo 1
encogimiento en longitud después de 2 horas	%	0.14	0.13
encogimiento en longitud después de las 24 horas	%	0.18%	0.21%
Manguito de calibración diámetro	mm	12.5	12.5
Diámetro externo (OD) después de corte	mm	12	11.9
OD después de 24 horas	mm	11.9	11.8
Encogimiento después de corte	%	4	4.8
encogimiento después de 24 horas	%	4.8	5.6

10

El encogimiento de los tubos se calcula con base en:

$$\% \text{ de encogimiento} = 100 \times \frac{l - l_0}{l_0}$$

l_0 es el tamaño original de la muestra, por ejemplo, la longitud del tubo de corte directamente después de producción y el manguito de calibración de diámetro

15 l es el tamaño de la muestra después del envejecimiento

Los resultados muestran que el ejemplo de la invención tiene el encogimiento más bajo que los ejemplos comparativos. Especialmente después de almacenamiento, la que es crucial para la aplicación objetivo, por ejemplo, tubo de protección.

REIVINDICACIONES

1. Un tubo extrudido que comprende una composición de polipropileno heterofásico que comprende

- (a) un copolímero de polipropileno heterofásico,
- (b) un antioxidante que comprende un fenol estéricamente impedido

5 en el que el copolímero de polipropileno heterofásico cumple las siguientes características:

(i) la cantidad relativa de propileno cristalino en el copolímero de polipropileno heterofásico está por encima de 20% en peso,

(ii) la cantidad relativa de fracción de solubles fríos de xileno en dicho copolímero de polipropileno heterofásico tiene por lo menos 10% en peso,

10 (iii) el contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas (I(E)) de la XCS cumple la ecuación:

$$I(E) < 78 - 1.97xC + 0.015x(C)^2 \quad (I)$$

en la que C es el contenido de comonomero [% en peso] de la fracción XCS y

en la que el contenido de I(E) se define mediante la ecuación:

$$I(E) = \frac{f_{PEP}}{(f_{EEE} + f_{PEE} + f_{PEP})} \times 100 \quad (II)$$

15 en la que I(E) es el contenido relativo de aislados para bloquear las secuencias de etileno [en %];

fPEP es la fracción de mol de secuencias de propileno/etileno/propileno (PEP) en la muestra;

fPEE es la fracción de mol de secuencias de propileno/etileno/etileno (PEE) y de secuencias de etileno/etileno/propileno en la muestra;

20 fEEE es la fracción de mol de secuencias de etileno/etileno/etileno (EEE) en la muestra en la que todas las concentraciones de secuencia que se basan sobre un análisis estadístico de tendencias de datos ¹³C RMN.

2. El tubo extrudido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el copolímero de polipropileno heterofásico tiene un contenido de etileno de la XCS de 32 a 70% en peso.

3. El tubo extrudido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que el copolímero de polipropileno heterofásico tiene un contenido de comonomero total definido como la suma de contenido de etileno y α -olefinas con 4-10 átomos de carbono en el rango de 7 a 26% en peso.

4. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que la cantidad de copolímero de polipropileno heterofásico cumple las siguientes características:

(iii) 90 -70% en peso de fracción de insolubles fríos de xileno (XCI) que tiene un contenido de etileno en el rango de 1.0 a 10.0% en peso y un contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas (I(E)) de menos de 20%, y

30 (iv) 30-10% en peso de XS (XCS) de solubles fríos de xileno con C2 de XCS de fracción que tiene un contenido de etileno en el rango de 30 a 60% en peso y un contenido relativo de las secuencias de etileno aisladas (I(E)) de menos de 45%.

5. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que la cantidad de copolímero de polipropileno heterofásico cumple las siguientes características:

35 (v) que tiene un contenido de propileno cristalino con un punto de fusión (Tm) a partir de análisis de DSC de acuerdo con ISO 11357 en el rango de 160 a 170°C, y

(vi) opcionalmente un contenido de polietileno cristalino con un punto de fusión del análisis de DSC de acuerdo con ISO 11357 en el rango de 105 a 130°C.

40 6. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que la cantidad de copolímero de polipropileno heterofásico es en una cantidad de 50 a 99% en peso de la composición de polipropileno heterofásico.

7. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que composición de polipropileno heterofásico tiene un MFR₂ de 1.0 a 10.0 g/10 min.

ES 2 637 434 T3

8. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que composición de polipropileno heterofásico tiene una cantidad de 0.1 a 3.0% en peso de relleno de refuerzo, apropiadamente talco.
9. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que el copolímero de polipropileno heterofásico tiene un contenido de polietileno cristalino detectable que cumple la ecuación $H_m\text{-PE} / H_m\text{-PP} < 5$, en la que $H_m\text{-PE}$ es la entalpía de la masa fundida del polietileno y $H_m\text{-PP}$ es la entalpía de la masa fundida del polipropileno.
10. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que el copolímero de polipropileno heterofásico se caracteriza adicionalmente por una viscosidad intrínseca de la fracción XCS en el rango de 2 a 7.0 dl/g.
- 10 11. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que la composición de polipropileno heterofásico tiene un estabilizador adicional que comprende por lo menos un grupo amina.
12. El tubo extrudido de acuerdo con cualquier reivindicación previa en el que la composición de polipropileno heterofásico comprende un desactivador de metal y/o estabilizador de UV.
13. Un tubo de protección en el que el tubo está de acuerdo con cualquier reivindicación previa.
- 15 14. Un cable de fibra óptica que comprende por lo menos un tubo de protección de acuerdo con la reivindicación 13.