

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 142**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2012 E 12004042 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2666817**

54 Título: **Composición de poliolefina heterofásica blanda que tiene un nivel de extraíbles en C6 bajo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2018

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

72 Inventor/es:
**KLIMKE, KATJA y
BERNREITNER, KLAUS**

74 Agente/Representante:
DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 663 142 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina heterofásica blanda que tiene un nivel de extraíbles en C6 bajo

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina heterofásica que comprende una matriz que comprende un homopolímero y/o copolímero de propileno y un caucho de copolímero de alfa-olefina dispersado en la matriz que forma la fase de caucho. La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de dicha composición de poliolefina heterofásica, a artículos elaborados a partir de la misma y a utilidades de la composición de poliolefina heterofásica.

10 Existe una demanda creciente de composiciones heterofásicas blandas. En el pasado, las composiciones heterofásicas se han preparado mezclando mecánicamente el componente matriz y el componente de caucho. Sin embargo, mezclar mecánicamente los dos componentes, que conduce a composiciones que tienen dos fases, da como resultado limitaciones en cuanto al tamaño de las partículas de caucho y conduce a inconvenientes en el procesamiento, tales como un mayor tiempo de extrusión y un mayor consumo de energía para el mismo. Hoy en día, la mezcla in situ, mediante la producción en, como mínimo, dos reactores acoplados en serie, es la técnica habitual. Sin embargo, este método también tiene limitaciones ya que las composiciones heterofásicas blandas se vuelven relativamente pegajosas, por lo que la extracción del reactor puede ser problemática o incluso imposible. Como una escapatoria, se utiliza a menudo la degradación de las composiciones heterofásicas con peróxidos, denominada también viscorreducción ("visbreaking") o control de reología (CR). Sin embargo, la viscorreducción o el control de reología dan como resultado generalmente un aumento significativo de solubles en C6 para un índice de fluidez dado, cuando se compara con material heterofásico no tratado que resulta de la mezcla directa in situ, es decir, sin viscorreducción o tratamiento de control de reología.

25 El documento US 5.705.568 informa de la utilización de una amplia variedad de peróxidos, tales como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de laurilo, peróxido de ciclohexanona, carbonato de terc-butil-peroxi-isopropilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)-hex-3-ino, 1,1,4,4,7,7-hexametil-ciclo-4,7-diperoxinonano, 1,3-bis-(terc-butilperoxi-isopropil)-benceno, 3,3,6,6,9,9-hexametilciclo-1,2,4,5-tetraoxanonano, 2,5-dimetil-2,5-bis-(terc-butilperoxi)-hexano y peróxidos de ftaluro, preferentemente, peróxido de di-terc-butilo y bis-(2-(1,1-dimetiletil)peroxiisopropil)benceno, para aumentar el índice de fluidez de polipropilenos y homopolímeros de polipropileno elastoméricos (ELPP).

35 Para ciertas aplicaciones, tales como para la sustitución de materiales derivados de PVC, se requiere que las composiciones de polipropileno heterofásico sean blandas, tal como se refleja por un módulo de flexión bajo, de 450 MPa o menos. Además, es deseable generalmente tener una fluidez elevada, una cantidad baja de extraíbles, buenas propiedades ópticas, así como la ausencia de sabor y olor.

Este equilibrio de propiedades es difícil de conseguir, dado que una mayor fluidez, reflejada por un mayor índice de fluidez, suele estar acompañada de una mayor cantidad de extraíbles en C6.

40 El documento EP 1607440 A1 se refiere a composiciones de polipropileno modificado que tienen un índice de fluidez por debajo de 8 g/10 minutos y una rigidez elevada, en el intervalo de más de 1.200 MPa, para aplicaciones exteriores de automóviles que comprenden un copolímero de propileno heterofásico, otro copolímero elastomérico, y una carga inorgánica. Las composiciones son con diversos peróxidos orgánicos, tales como peróxido de dibenzoílo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, 1,4-di(terc-butilperoxicarbo)ciclohexano, peroxiisobutirato de terc-butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, peróxido de metil-isobutil-cetona, 2,2-di(4,4-di(terc-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo.

De forma similar, el documento EP 1391482 A1 da a conocer el tratamiento de la composición rígida de polímero de propileno heterofásico que tiene un MFR > 10 g/10 minutos mediante diversos peróxidos.

55 Se conocen a partir del documento EP 2048185, composiciones de polipropileno blandas que incluyen tres componentes, es decir, un polipropileno, un copolímero elastomérico de etileno y, como mínimo, un comonomero de alfa-olefina y un copolímero de etileno acrilato de alquilo C2 a C8 y que están químicamente modificados por monómeros insaturados bifuncionalmente o polímeros insaturados multifuncionalmente de bajo peso molecular. Sin embargo, la presencia de acrilatos en la composición y la utilización de monómeros insaturados bifuncionalmente, tales como butadieno, limitan la utilización y con frecuencia no son aceptables.

El documento WO-A-9854251 se refiere a una mezcla de poliolefina termoplástica y elastomérica que se somete a tratamiento con peróxido dando lugar a viscorreducción.

65 De este modo, el reto es obtener una composición blanda que tenga bajas cantidades de extraíbles en C6 sin añadir plastificantes u otros agentes. También es deseable obtener una composición blanda que sea adecuada para el

moldeo por inyección, la extrusión de película soplada, la extrusión de película moldeada y el moldeo por estirado-soplado por inyección.

Descripción

5 La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo anterior se puede conseguir proporcionando una composición de polipropileno heterofásico sin modificar que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de hasta 1,5 g/10 minutos y mezclando en estado fundido la composición de polipropileno heterofásico sin modificar con un peróxido que tiene una temperatura de tiempo de semivida de una hora de 100 a 125°C.

10 En cuanto a la presente invención, se da a conocer una composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1.

15 La presente invención da a conocer, además, una composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1, que se puede obtener

20 a) proporcionando una composición de polipropileno heterofásico sin modificar que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 0,1 a menos de 1,5 g/10 minutos, determinado según la norma ISO 1133, que incluye una fase matriz de copolímero aleatorio de propileno (A) y una fase de caucho de copolímero de etileno-propileno (B) dispersada dentro de la fase matriz

25 b) mezclando en estado fundido la composición de polipropileno heterofásico sin modificar con un peróxido que tiene una temperatura de tiempo de semivida de una hora de 100 a 125°C, en una cantidad del 0,1 al 0,8% en peso, con respecto a la composición total.

Definiciones

30 La composición de polipropileno heterofásico, tal como se utiliza en el presente documento, designa a una "composición de poliolefina heterofásica" que comprende más del 60% en peso de unidades moleculares derivadas de propileno.

35 La expresión "composición de polipropileno heterofásico" define composiciones que comprenden una resina matriz de polímero de olefina y un polímero de olefina elastomérico dispersado en dicha resina matriz.

40 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, tiene una fracción soluble en p-xileno a 23°C (fracción XCS), y una fracción insoluble en p-xileno a 23°C (fracción XCU). La fracción soluble en p-xileno a 23°C (fracción XCS) designa la fracción soluble en el ensayo según la norma ISO 6427 a 23°C. La fracción soluble en p-xileno frío (XCS) de las composiciones poliméricas ensayadas se determinó según la norma ISO 6427 a 23°C. La fracción insoluble en p-xileno a 23°C (XCU) es igual a 100% -% de XCS.

45 La expresión "composición de polipropileno heterofásico sin modificar" o "composición de polipropileno heterofásico intermedia" significa una composición de poliolefina heterofásica que se obtiene mediante una reacción de polimerización y no se ha sometido a una etapa de procesamiento posterior al reactor, seleccionada del grupo de tratamiento de viscorreducción, control de reología y tratamiento con un agente formador de radicales en presencia de, como mínimo, un dieno.

50 "Mezcla en estado fundido" significa someter la mezcla opcionalmente premezclada a un dispositivo de mezcla en estado fundido.

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

55 El "sistema catalizador" define la mezcla del catalizador, el cocatalizador opcional y el soporte opcional.

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

60 En la presente invención, el término "matriz" se debe interpretar en su significado aceptado de forma habitual, es decir, se refiere a una fase continua (en la presente invención una fase polimérica continua) en la que se dispersan partículas aisladas o discretas, tales como partículas de caucho.

65 Tal como se utiliza en la presente invención, el término caucho corresponde al significado aceptado de forma habitual y se refiere a un material polimérico elastomérico. El caucho, naturalmente, es de naturaleza altamente amorfa y, por lo tanto, forma principalmente la fracción XCS.

En el sentido de la presente invención, "mezcla madre" significa una premezcla concentrada de un polímero de propileno con un agente formador de radicales libres, tal como un peróxido.

5 El contenido de comonomero indica la cantidad de unidades de comonomero derivadas de monómeros distintos del propileno.

Composición de polipropileno heterofásico

10 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, tiene preferentemente un MFR (2,16 kg, 230°C) de, como mínimo, 3,0, más preferentemente, 3,5 g/10 minutos, cuando se determina según la norma ISO 1133.

15 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de hasta 7,0, preferentemente, hasta 6,0 g/10 minutos, más preferentemente, hasta 5,5 y, de la manera más preferente, 4,5 g/10 minutos cuando se determina según la norma ISO 1133.

20 El contenido total de comonomero de la composición de poliolefina heterofásica, según la presente invención, que es la suma de unidades de etileno y no etileno (tales como alfa-olefina C₄-C₁₂) presentes en dicha composición, no es superior al 30% en peso, preferentemente, en el intervalo del 10 al 30% en peso, más preferentemente, del 12 al 28% en peso y, de la manera más preferente, en el intervalo del 15 al 25% en peso.

25 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, tiene preferentemente, una temperatura de fusión T_m en el intervalo de 135 a 170°C, más preferentemente, de 140 a 167°C y, de la manera más preferente, de 150 a 165°C. Las temperaturas elevadas de fusión permiten el suministro de materiales capaces de resistir la esterilización por vapor. Se pueden lograr temperaturas de fusión más elevadas con homopolímeros de polipropileno y una mayor cristalinidad.

30 Se pueden añadir modificadores y aditivos a la composición de polipropileno, según lo requiera la ocasión. Preferentemente, los modificadores se seleccionan de poli-1-buteno y poli-4-metil-1-penteno. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizantes, lubricantes, pigmentos y agentes espumantes. Estos modificadores y/o aditivos se pueden incluir durante el proceso de polimerización o después de la polimerización por mezcla en estado fundido. Sin embargo, es preferente que los modificadores no afecten negativamente a las propiedades deseables de la composición, tal como se ha discutido anteriormente. La cantidad de estabilizantes y aditivos está, preferentemente, limitada al 5% en peso, con respecto a la composición heterofásica total.

35 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, tiene una fracción extraíble en hexano en una cantidad de no más del 30% en peso, preferentemente, no más del 27% en peso, aún más preferentemente, no más del 25% en peso. Los detalles del método de medición de la fracción extraíble en hexano se describen en la sección de ejemplos.

40 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, tiene preferentemente un módulo de flexión por debajo de 350 MPa, más preferentemente, por debajo de 300 MPa, aún más preferentemente, por debajo de 250 MPa. En general, el módulo de flexión será superior a 80 MPa. Preferentemente, el módulo de flexión es superior a 120 MPa. El módulo de flexión se determina según la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N, en el que el espaciado entre los soportes fue de 64 mm, en probetas de ensayo que tienen una dimensión de 80x10x4,0 mm³ (largo x ancho x espesor) preparada por moldeo por inyección, según la norma EN ISO 1873-2.

45 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se caracteriza además, preferentemente, por la proporción del producto de viscosidad intrínseca de XCU en ml/g • fracción extraíble en hexano (% en peso) respecto al índice de fluidez MFR (2,16 kg, 230°C) por debajo del 1.500% en peso • g/10 minutos, más preferentemente, por debajo del 1.200% en peso • g/10 minutos, aún más preferentemente, por debajo de 1.100% en peso • g/10 minutos, incluso aún más preferentemente, por debajo del 1.000% en peso • g/10 minutos, incluso aún más preferentemente, por debajo del 900% en peso • g/10 minutos y, de la manera más preferente, por debajo del 800% en peso • g/10 minutos. Habitualmente, el valor de (viscosidad intrínseca de XCU en ml/g • fracción extraíble en hexano (% en peso)) / MFR (2,16 kg, 230°C) será superior al 300% en peso • g/10 minutos.

50 En un aspecto adicional, la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se caracteriza además, preferentemente, por el producto de la viscosidad intrínseca de XCS en ml/g • fracción extraíble en hexano (% en peso) por debajo de 4.700 (ml/g • % en peso), más preferentemente, por debajo de 4.600 (ml/g • % en peso), aún más preferentemente, por debajo de 4.300 (ml/g • % en peso) y, de la manera más preferente, por debajo de 4.000 (ml/g • % en peso). Habitualmente, el producto (viscosidad intrínseca de XCS en ml/g • fracción extraíble en hexano (% en peso)) será superior al 1.000% en peso • g/10 minutos.

65 La composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención se caracteriza además, preferentemente, por la proporción de la fracción extraíble en hexano (en peso) respecto al índice de fluidez MFR (2,16 kg, 230°C) en

el intervalo de 2,0 a 7,0 (% en peso/(g/10 minutos)), más preferentemente, por debajo de 6,5 (% en peso/(g/10 minutos)), aún más preferentemente, en el intervalo de 2,0 a 6,5 (% en peso/(g/10 minutos)) y, de la manera más preferente, inferior a 6,0 (% en peso/(g/10 minutos)).

5 Fracción XCU

Preferentemente, como mínimo, el 90% en peso de la fracción XCU, más preferentemente, como mínimo, el 95% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 97% en peso de la fracción XCU es un copolímero de propileno.

10 Preferentemente, la fracción XCU tiene una viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3, por debajo de 250 ml/g, más preferentemente, por debajo de 225 ml/g, aún más preferentemente, por debajo de 210 ml/g y, de la manera más preferente, por debajo de 200 ml/g. Habitualmente, la viscosidad intrínseca de la fracción XCU es superior a 100 ml/g, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.
15 Preferentemente, la fracción de XCS tiene una viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3, de más de 125 ml/g.

La fracción XCU está formada esencialmente por un copolímero de propileno. El copolímero de propileno está presente en una cantidad tal que puede formar una fase continua que puede actuar como una matriz. La fase matriz puede estar compuesta solo de copolímero de propileno, pero también puede comprender polímeros adicionales, en particular polímeros que se pueden mezclar homogéneamente con el copolímero de propileno y que juntos forman una fase continua que puede actuar como una matriz.
20

Preferentemente, las cantidades de unidades derivadas de comonómeros en la fracción insoluble en p-xileno frío (XCU) están por debajo del 6,0% en peso, más preferentemente, del 4,0% en peso, aún más preferentemente, por debajo del 3,5% en peso. Habitualmente, la cantidad de derivados de comonómeros en la fracción insoluble en p-xileno frío (XCU) está por encima del 1,0% en peso.
25

Más particularmente, la cantidad de unidades derivadas de comonómeros seleccionados entre etileno y/o alfa-olefinas C₄ a C₁₂ en la fracción insoluble en xileno (fracción XCU) es del 1,0 al 4,0% en peso y, más preferentemente, del 1,5 al 3,5% en peso, con respecto al peso total de la fracción que es insoluble en p-xileno (fracción XCU).
30

La fracción XCU que se origina esencialmente del componente matriz puede producirse mediante una polimerización de proceso de una sola etapa o múltiples etapas de propileno o propileno con alfa olefina y/o etileno, tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en solución o combinaciones de las mismas, utilizando catalizadores convencionales. Un homopolímero o copolímero puede prepararse en reactores de bucle o en una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa. Esos procesos son bien conocidos por un experto en la materia. Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en el documento EP 0887379 o en el documento WO 92/12182.
35
40

La fracción XCU está presente, preferentemente, en una cantidad del 30 al 70% en peso, más preferentemente, del 35 al 60% en peso y, de la manera más preferente, del 40 al 55% en peso, con respecto a la composición de polipropileno heterofásico total.
45

Fracción XCS

Además de la fracción XCU, tal como se ha descrito anteriormente, la composición de polímero heterofásico de la presente invención comprende una fracción XCS que se origina esencialmente a partir de un caucho de etileno/alfa-olefina.
50

La fracción XCS está presente, preferentemente, en una cantidad del 30 al 70% en peso, más preferentemente, del 40 al 65% en peso y, de la manera más preferente, del 45 al 60% en peso con respecto a la composición de polipropileno heterofásico total.
55

Preferentemente, el caucho de etileno/alfa-olefina es un caucho de etileno/propileno, que puede comprender adicionalmente unidades monoméricas de alfa-olefina C₄-C₁₂.

Es preferente que la fracción soluble en p-xileno (XCS) tenga una cantidad de unidades monoméricas derivadas de propileno del 50 al 90% en peso, preferentemente, del 60 al 85% en peso, más preferentemente, de 65 al 80% en peso, con respecto a la fracción XCS total.
60

La cantidad de unidades de comonómero de la fracción soluble en p-xileno (XCS) que son etileno y/o alfa-olefina C₄-C₁₂ es del 10 al 50% en peso, preferentemente, del 15 al 40% en peso, más preferentemente, del 20 al 35% en peso con respecto a la fracción XCS total.
65

Preferentemente, la fracción soluble en p-xileno (XCS) comprende, preferentemente, consiste en un copolímero de etileno/propileno, etileno/butano, etileno/hexeno, etileno/octeno, más preferentemente, un copolímero de etileno/propileno.

- 5 En principio, la fracción soluble en p-xileno (XCS) puede incluir uno o más copolímeros elastoméricos de etileno/alfa-olefina C₃-C₁₂.

10 Preferentemente además, la fracción XCS tiene una viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3, por debajo de 275 ml/g, más preferentemente, por debajo de 250 ml/g, aún más preferentemente, por debajo de 225 ml/g y de la manera más preferente, por debajo de 200 ml/g. Habitualmente, la viscosidad intrínseca de la fracción XCS es superior a 100 ml/g, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3. Preferentemente, la fracción XCS tiene una viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de más de 125 ml/g.

15 Según la presente invención, la composición de polipropileno heterofásico se caracteriza además, preferentemente, por una proporción de las viscosidades intrínsecas determinadas según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de las fracciones XCU y XCS en el intervalo de 0,75 a 0,90, más preferentemente, 0,80 a 0,90 y, de la manera más preferente, 0,80 a 0,90.

20 Es muy preferente que la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, sea una mezcla in situ.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de, como mínimo, 2,5 g/10 minutos, determinado según la norma ISO 1133, teniendo adicionalmente la composición de polipropileno heterofásico un módulo de flexión por debajo de 450 MPa, determinado según la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N (espaciado entre los soportes de 64 mm) en probetas de ensayo con una dimensión de 80x10x4,0 mm³ (largo x ancho x espesor) preparadas mediante moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2, en la que la composición de polipropileno heterofásico incluye una fase matriz de copolímero aleatorio de propileno (A), y una fase de caucho de copolímero de etileno-propileno (B) dispersada dentro de la fase matriz, que se puede obtener proporcionando una composición de polipropileno heterofásico sin modificar que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de hasta 1,5 g/10 minutos, determinado según la norma ISO 1133, que incluye una fase matriz de copolímero aleatorio de propileno (A) y una fase de caucho de copolímero etileno-propileno (B) dispersada dentro de la fase matriz, y posteriormente mezclando en estado fundido la composición de polipropileno heterofásico sin modificar con un peróxido que tiene una temperatura de tiempo de semivida de una hora de 100 a 125°C en una cantidad del 0,1 al 0,8% en peso con respecto a la composición total.

35 Son adecuados peróxidos que tienen una temperatura de tiempo de semivida de una hora de 100 a 125°C. Preferentemente, la temperatura del tiempo de semivida de una hora está en el intervalo de 105 a 120°C.

40 Sin desear quedar limitados por la teoría, se cree que una mayor estabilidad, es decir, un tiempo de vida más largo del radical intermedio da como resultado un mayor grado de ramificación de cadenas largas.

45 Los siguientes peróxidos orgánicos son adecuados para el proceso anterior: 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo; 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano (solución al 50% en aceite mineral); peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo; 2,2-di(terc-butilperoxi)butano (solución al 50% en aceite mineral); carbonato de terc-butilperoxiisopropilo (solución al 75% en alcoholes minerales inodoros); carbonato de terc-butilperoxi 2-etilhexilo; peroxiacetato de terc-butilo (solución al 50% en alcoholes minerales inodoros); peroxibenzoato de terc-butilo; y mezclas de estos peróxidos orgánicos. El carbonato de terc-butilperoxiisopropilo es particularmente adecuado.

50 La presente invención se refiere, además, a una composición de polipropileno heterofásico, en la que el peróxido se utiliza en una cantidad del 0,1 al 0,8% en peso, preferentemente, del 0,1 al 0,6, más preferentemente, del 0,2 al 0,5% en peso. Las cantidades de peróxido se refieren a la cantidad de precursor activo, tal como carbonato de terc-butilperoxiisopropilo. Los disolventes, tales como alcoholes minerales, no contribuyen como la cantidad de peróxido que se utilizará.

55 En un aspecto preferente adicional, la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se obtiene preferentemente, mezclando el peróxido como una mezcla madre de polipropileno, más preferentemente, una mezcla madre de polipropileno que tiene un contenido de peróxido del 5 al 60% en peso, más preferentemente, del 20 al 50% en peso, de la manera más preferente, del 30 al 45% en peso, con respecto a la mezcla madre de polipropileno total.

60 La composición de mezcla madre de peróxido se proporciona en una concentración del 0,10 al 3,0% en peso, preferentemente, del 0,20 al 2,5% en peso, aún más preferentemente, del 0,30 al 1,5% en peso, incluso más preferentemente, del 0,40 al 1,2% en peso, basado en el peso total de la composición de polímero de propileno.

65

En un aspecto preferente adicional, la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se mezcla en estado fundido a una temperatura de cilindro de 180 a 300°C.

5 La proporción de MFR₂ (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de la composición final de polipropileno heterofásico respecto al MFR₂ (2,16 kg, 230°C, ISO 1133) de la composición de polipropileno heterofásico sin modificar está preferentemente, en el intervalo de 5 a 15, más preferentemente, en el intervalo de 5 a 10, de la manera más preferente, de 6 a 9.

10 Según la presente invención, se ha descubierto que la utilización de las composiciones de mezcla madre anteriores, en lugar de añadir un componente de peróxido en forma pura al polvo de resina de polipropileno en una o más etapas de premezcla previa a la etapa de mezcla en estado fundido, tal como se hace convencionalmente, permite la simplificación del proceso y mejora las propiedades del producto. Con las composiciones de mezcla madre de la presente invención, cualquier extrusora que mezcle bien es útil y no hay necesidad de equipos de adsorción y/o
15 dosificación específicos, tales como los que se requieren cuando se añade el componente de peróxido y dieno en forma pura. Además, se mejora la uniformidad de la distribución.

La composición de propileno heterofásico intermedia sin modificar puede premezclarse con la composición de mezcla madre de peróxido en un dispositivo de mezcla de polvo, tal como un mezclador horizontal con agitador de
20 paletas.

Una composición de mezcla madre de peróxido preferida puede ser TRIGONOX® BPIC 37.5PP-PD (proveedor: Membrana GmbH, DE) que consiste en el 37,5% en peso de peróxido (carbonato de terc-butilperoxiisopropilo), el 12,5% en peso de isododecano y el 50% en peso de polipropileno poroso
25

A continuación, la composición de propileno heterofásica intermedia junto con la composición de mezcla madre de peróxido se puede mezclar en estado fundido a una temperatura de cilindro de 180 a 300°C, preferentemente, en un dispositivo de mezcla en estado fundido continua, tal como una extrusora de husillo único, una extrusora de doble husillo corrotatoria o una coamasadora. De la manera más preferente, se utiliza una Coperion ZSK 18. Es preferente
30 adicionalmente utilizar un husillo extrusor recomendado para polipropileno reforzado con talco.

Preferentemente, la temperatura del cilindro está en el intervalo de 180 a 300°C, más preferentemente, de 200 a 260°C, aún más preferentemente, de 210 a 240 y, de la manera más preferente, de 215 a 235°C.

35 Más preferentemente, se mantiene un perfil de temperatura específico a lo largo del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido, que tiene una temperatura inicial T1 en la zona de alimentación, una temperatura máxima T2 en la zona de amasado y una temperatura final T3 en la zona de la hilera, definiéndose todas las temperaturas como temperaturas del cilindro.

40 La temperatura del cilindro T1 en la zona de alimentación está, preferentemente, en el intervalo de 180 a 200°C. La temperatura del cilindro T2 en la zona de amasado está, preferentemente, en el intervalo de 200 a 280°C, más preferentemente, de 200 a 250 y, aún más preferentemente, de 210 a 240°C, y, de la manera más preferente, de 215 a 235°C. La temperatura del cilindro T3 en la zona de la hilera está, preferentemente, en el intervalo de 190 a 220°C.
45

La velocidad del husillo del dispositivo de mezcla en estado fundido se ajusta, preferentemente, a un intervalo de 150 a 800 rotaciones por minuto (rpm), preferentemente, de 200 a 500 y, de la manera más preferente, de 200 a 400 rotaciones por minuto (rpm).

50 En un aspecto adicional, la temperatura de la banda de polímero directamente antes de entrar en la hilera está, preferentemente, en el intervalo de 200 a 215°C, más preferentemente, de 202 a 210°C y, de la manera más preferente, de 204 a 209°C.

La presión en estado fundido está, preferentemente, en el intervalo de 20 a 50 bar.

55 Después de la etapa de mezcla en estado fundido, la masa fundida de polímero resultante puede granularse en un granulador bajo agua o después de la solidificación de uno o más filamentos en un baño de agua, en un granulador de filamentos.

60 Debe entenderse que la adición del peróxido se puede conseguir de una vez en la etapa de premezcla o se puede dividir en dos adiciones durante dicha etapa de premezcla o se puede alimentar, de forma particularmente preferente, directamente al dispositivo de mezcla en estado fundido.

Composición de polipropileno heterofásico intermedio

65 La composición de polipropileno heterofásico intermedia tiene preferentemente, un MFR₂ (230°C, 2,16 kg) de hasta

1,5 g/10 minutos. Más preferentemente, la composición de poliolefina heterofásica intermedia tiene un MFR₂ (230°C, 2,16 kg) de 0,1 a 1,5 g/10 minutos o incluso más de 0,2 a 1,2 g/10 minutos y, de la manera más preferente, de 0,3 a 1,0 g/10 minutos.

5 La proporción del índice de fluidez de la composición de polipropileno heterofásico respecto al índice de fluidez de la composición de polipropileno heterofásico intermedia (ambos MFR₂ (230°C, 2,16 kg) habitualmente está en el intervalo de 5 a 15, preferentemente, está en el intervalo de 5 a 10, más preferentemente, en el intervalo de 6 a 9.

10 La fracción XCU de la composición de polipropileno heterofásico intermedia está presente preferentemente, en una cantidad del 30 al 70% en peso, más preferentemente, del 35 al 60% en peso y, de la manera más preferente, del 40 al 55% en peso, con respecto a la composición de polipropileno heterofásico intermedia total.

15 La fracción XCS de la composición de polipropileno heterofásico intermedia está presente preferentemente, en una cantidad del 30 al 70% en peso, más preferentemente, del 40 al 65% en peso, aún más preferentemente, del 45 al 60 y, de la manera más preferente, del 45 al 55% en peso con respecto a la composición de polipropileno heterofásico intermedia total.

20 La fracción XCU de la composición de polipropileno heterofásico intermedia tiene preferentemente, una viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de 150 a 400 ml/g, más preferentemente, de 175 a 350 ml/g, aún más preferentemente, de 200 a 325 ml/g y, de la manera más preferente, de 220 a 300 ml/g.

25 La fracción XCS de la composición de polipropileno heterofásico intermedia tiene preferentemente, una viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de 100 a 400 ml/g, más preferentemente, de 140 a 375 ml/g, aún más preferentemente, de 145 a 360 ml/g y, de la manera más preferente, de 150 a 350 ml/g.

En un aspecto preferente adicional, la proporción de las viscosidades intrínsecas determinadas según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de la XCU respecto a la fracción XCS de la composición de polipropileno heterofásico intermedia está, preferentemente, en el intervalo de 0,70 a 1,10.

30 La fracción XCU de la composición de polipropileno heterofásico intermedia tiene, preferentemente, un MFR (230°C, 2,16 kg, ISO 1133) en el intervalo de 0,5 a 4,0 g/10 minutos.

35 La fracción XCU de la composición de polipropileno heterofásico intermedia tiene preferentemente, un contenido de comonomero en el intervalo del 0,5 al 5,0, más preferentemente, del 0,5 al 4,0, y, de la manera más preferente, del 0,5 al 3,5% en peso.

La fracción XCS de la composición de polipropileno heterofásico intermedia tiene, preferentemente, un contenido de comonomero en el intervalo del 15 al 35% en peso y, más preferentemente, del 20 al 35% en peso.

40 El contenido de comonomero de la composición de polipropileno heterofásico intermedia según la presente invención es, preferentemente, del 10% en peso o mayor, más preferentemente, está en el intervalo del 10 al 30% en peso, aún más preferentemente, está en el intervalo del 12 al 28% en peso y, de la manera más preferente, en el intervalo del 15 al 25% en peso.

45 La presente invención se refiere, además, a un artículo que comprende la composición de polímero de propileno heterofásico, según la presente invención. Preferentemente, el artículo es un dispositivo médico o de asistencia sanitaria tal como jeringas, catéteres, cubos de agujas, protectores de agujas, inhaladores, carcassas de filtros, sistema de extracción de sangre. En otras realizaciones, el artículo según la presente invención, es un artículo de envasado tal como botellas, tapas y cierres, artículos para el hogar y similares.

50 La presente invención se refiere, además, a una película que comprende la composición de polímero de propileno heterofásico, según la presente invención, en la que la película puede ser una película soplada, película de BOPP o película moldeada.

55 En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a la utilización de la composición polimérica de propileno heterofásico para envases farmacéuticos, tales como bolsas de fluidos, estuches, frascos, viales, ampollas, envases secundarios que también incluyen partes del dispositivo total que no está en contacto directo con el medicamento o fluido envasado. La presente invención se refiere también a envases flexibles, tales como películas sopladas, películas BOPP o películas moldeadas.

60 **Proceso general**

65 La composición de polipropileno heterofásico intermedia, y respectivamente también la composición de polipropileno heterofásico, según la presente invención, se producen preferentemente, en un proceso de múltiples etapas en una secuencia de reacción de múltiples etapas. La polimerización en masa se realiza, preferentemente, en un reactor denominado de bucle. Opcionalmente, el proceso también puede comprender una etapa de prepolimerización de

una manera conocida en el sector y que puede preceder a la primera etapa de polimerización. Preferentemente, el proceso es un proceso continuo.

5 Es preferente que la matriz de polímero de propileno (A) se produzca en un reactor en masa y, opcionalmente, uno o más reactores de fase gaseosa y posteriormente se transfiera a un reactor de fase gaseosa en el que la fase de copolímero elastomérico (B) se produce en presencia del componente (A).

10 Según la presente invención, la fase de caucho, preferentemente, el caucho de etileno/alfa olefina, se prepara como una mezcla de reactor junto con el homopolímero y/o copolímero de propileno. Por ejemplo, la producción del homopolímero y/o copolímero de propileno puede efectuarse en un reactor de bucle y opcionalmente un reactor de fase gaseosa, seguido de transferencia del producto a uno o más reactores de fase gaseosa, en los que se polimeriza el caucho de etileno/alfa olefina.

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

20 El catalizador para producir la composición de polímero de propileno heterofásico intermedio sin modificar puede ser un catalizador de Ziegler-Natta. Si se utiliza un catalizador de Ziegler-Natta, puede ser, por ejemplo, un catalizador de titanio soportado en haluro inorgánico (por ejemplo, $MgCl_2$), junto con un cocatalizador de alquilaluminio (por ejemplo, trietilaluminio). Pueden utilizarse silanos, por ejemplo, dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS), ciclohexilmetil-dimetoxisilano (CHMDMS) o dietilaminotrietoxisilano, como donadores externos. Dichos sistemas catalizadores se describen en el documento EP 0491566 A1 o en el documento EP 0591224 A1. Un catalizador de Ziegler-Natta preferente es del tipo BCF20P (especificación patentada por Borealis AG) con dietilaminotrietoxisilano (donador U) o dicitlopentildimetoxisilano (donador D) como donador externo, una proporción Al/Ti (mol/mol) de 200 y una proporción Al/donador (mol/mol) de 20 o menos.

30 El catalizador también puede ser un catalizador de sitio único (SSC), preferentemente, un catalizador asimétrico que comprende un compuesto organometálico de un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido. Este sistema catalizador se describe en el documento EP 10009009.1, que se incorpora en el presente documento como referencia con respecto a la descripción del catalizador utilizado para polimerizar el polipropileno. El sistema catalítico puede comprender, además, un activador como cocatalizador, tal como se describe en el documento WO 03/051934, que se incorpora en el presente documento como referencia.

A continuación, se describirá en detalle un sistema catalizador preferente para preparar la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención.

40 Preferentemente, la composición de polímero heterofásico se prepara por mezcla en reactor en un proceso de múltiples etapas que comprende, como mínimo, un reactor de bucle y, como mínimo, un reactor de fase gaseosa. Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0887379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315. Otro proceso adecuado de suspensión-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de Basell.

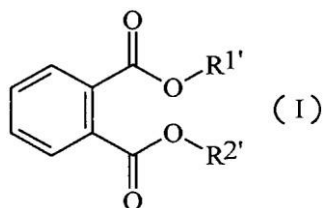
50 Preferentemente, se produce una dispersión de la fase elastomérica dentro del polímero matriz mediante la realización de una etapa de polimerización adicional en presencia de partículas del polímero matriz, por ejemplo, como una etapa de polimerización adicional de una polimerización multietapa. Preferentemente, la combinación de la matriz y el copolímero elastomérico se produce en una polimerización en múltiples etapas utilizando dos o más reactores de polimerización, más preferentemente, utilizando reactores de masa y de fase gaseosa (especialmente reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado) y, de forma especialmente preferente, utilizando un reactor de bucle seguido por uno o más, preferentemente, dos o tres reactores de fase gaseosa. En dicho procedimiento, el sistema catalizador utilizado puede variarse entre las etapas pero, preferentemente, es el mismo para todas las etapas. De manera especialmente preferente, se utiliza un catalizador heterogéneo prepolimerizado.

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

El procatalizador utilizado, según la presente invención, se prepara preferentemente

65 a) haciendo reaccionar un aducto solidificado emulsionado o cristalizado por pulverización de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 con $TiCl_4$

b) haciendo reaccionar el producto de la etapa a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)



5 en la que R1' y R2' son independientemente, como mínimo, un alquilo C₅
 en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C₁ a C₂ y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno

10 c) lavando el producto de la etapa b) o
 d) haciendo reaccionar, opcionalmente, el producto de la etapa c) con TiCl₄ adicional.
 15 El procatalizador se produce tal como se define, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0491566. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento como referencia.

20 En primer lugar, se forma un aducto de MgCl₂ y un alcohol C₁-C₂ de fórmula MgCl₂ * nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Preferentemente, se utiliza etanol como el alcohol. El aducto, que en primer lugar se funde y posteriormente se cristaliza por pulverización o se solidifica en emulsión, se utiliza como soporte del catalizador.

25 En la siguiente etapa, el aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de fórmula MgCl₂ * nROH, en la que R es metilo o etilo, preferentemente, etilo y n es de 1 a 6, se pone en contacto con TiCl₄ para formar un soporte titanizado, seguido de las etapas de

- adición a dicho portador titanizado de
 (i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R1' y R2' que son independientemente, como mínimo, un alquilo C₅, como, como mínimo, un alquilo C₈,

30 o preferentemente,
 (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) con R1' y R2' que son iguales y que son, como mínimo, un alquilo C₅, como, como mínimo, un alquilo C₈,

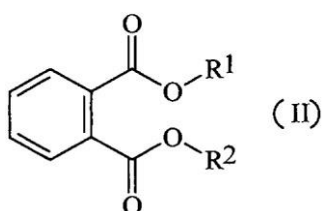
35 o más preferentemente,

(iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que comprende ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferentemente, el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), tal como ftalato di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo,

para formar un primer producto,

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

50



con R¹ y R² que son metilo o etilo, preferentemente, etilo,

siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donador interno y

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

En una realización preferente, el aducto de fórmula MgCl₂ * nROH, en la que R es metilo o etilo y n es 1 a 6, se funde y posteriormente la masa fundida se inyecta preferentemente, mediante un gas dentro de un disolvente enfriado o un gas enfriado, para que el aducto cristalice en una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 87/07620.

Preferentemente, este aducto cristalizado se utiliza, como el soporte del catalizador y reacciona al procatalizador útil en la presente invención, tal como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

Dado que el residuo del catalizador se elimina mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donador interno, en el que ha cambiado el grupo que deriva del alcohol de éster. En caso de que quede suficiente titanio en el soporte, actuará como un elemento activo del procatalizador. De lo contrario, la titanización se repite después del tratamiento anterior para garantizar una concentración suficiente de titanio y, de este modo, su actividad.

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

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

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

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

En consecuencia, es preferente seleccionar el cocatalizador del grupo que comprende trialkilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro del alkilaluminio.

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



en la que R⁵ representa un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente, un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Es particularmente preferente que R⁵ se seleccione del grupo que comprende iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

La fórmula (IIIb) se define por



en la que R_x y R_y pueden ser iguales o diferentes para representar un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

R_x y R_y se seleccionan independientemente del grupo que comprende un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Es particularmente preferente que R_x y

R_y se seleccionen independientemente del grupo que comprende metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decano, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

5 Más preferentemente, tanto R_x como R_y son iguales, aún más preferentemente, tanto R_x como R_y son un grupo etilo.

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

10 De la manera más preferente, el donador externo es de fórmula (IIIa), tal como dicitopentildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(ciclopentil)₂] o diisopropildimetoxisilano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂].

La presente invención también se refiere a una composición de polipropileno heterofásico que se puede obtener, según el proceso descrito anteriormente.

15 Ejemplos

1. Métodos

a) Índice de fluidez

20 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 minutos. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 kg. También se designa en la presente solicitud como "MFR₂".

25 **b) Contenido extraíble en hexano**

Los extraíbles en hexano se determinaron, según el siguiente procedimiento. Se colocó 1 g de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se añadieron 100 ml de hexano. La mezcla se hirvió con agitación en un condensador de reflujo durante 4 horas. La solución caliente se filtró a través de un papel de filtro plegado y se secó (en un horno de vacío a 90°C) y se pesó (exactitud de 0,0001 g) en un envase tipo shenk. El matraz Erlenmeyer y el filtro se lavaron con n-hexano. Posteriormente el hexano se evaporó bajo una corriente de nitrógeno en un evaporador rotativo. El envase shenk se secó en un horno de vacío a 90°C durante toda la noche y se puso en un desecador durante, como mínimo, 2 horas para enfriarse. El envase shenk se pesó de nuevo y los solubles en hexano se calcularon a partir de este valor.

c) Viscosidad intrínseca

40 El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. La viscosidad intrínseca de XCU (fracción insoluble en p-xileno frío) y XCS (fracción soluble en p-xileno frío) se mide en decalina a 135°C, según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3.

d) Fracción soluble en p-xileno frío

45 Se determinó la fracción soluble en p-xileno frío (XCS) de las composiciones poliméricas ensayadas según la norma ISO 6427 a 23°C.

La fracción insoluble en p-xileno a 23°C (XCU) es entonces igual al 100%- % de XCS.

50 e) Contenido de comonomero mediante espectroscopía FTIR

El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) después de la asignación básica calibrada mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C cuantitativo de una manera bien conocida en la técnica. Las películas finas se moldearon en prensa a un espesor de entre 100-500 μm y los espectros se registraron en el modo de transmisión.

60 Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina utilizando el área del pico con corrección de línea de base de las bandas cuantitativas descubiertas a 720-722 y 730-733 cm⁻¹. Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polietileno se determina utilizando el área del pico con corrección de línea de base de las bandas cuantitativas descubiertas a 1377-1379 cm⁻¹. Los resultados cuantitativos se obtienen basándose en la referencia respecto al espesor de la película.

f) Módulo de flexión

65 Se determinó el módulo de flexión, según la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N, en el que el espaciado entre los soportes fue de 64 mm, en probetas de ensayo que tienen una dimensión de

80x10x4,0 mm³ (largo x ancho x espesor) preparadas por moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2.

g) Temperatura de fusión

5 Se midió la temperatura de fusión (T_m) con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. Se realizó el DSC, según la norma ISO 3146 (parte 3, método C2) en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de fusión se determinó a partir de la segunda etapa de calentamiento.

10 **2. Composiciones:**

En una primera etapa, se prepararon dos composiciones de polipropileno heterofásico intermedias en una planta piloto.

15 Los detalles se dan en la tabla 1.

Tabla 1

	Intermedio 1	Intermedio 2
MFR (230°C, 2,16 kg)	0,56	0,56
MFR (230°C, 2,16 kg) XCU	2,0	2,0
XCU (% en peso)	49,2	47,6
XCS (% en peso)	50,8	52,4
IV (XCU) ml/g	246	272
IV (XCS) ml/g	348	352
IV (XCU)/IV (XCS)	0,71	0,77
Contenido de comonomero (XCU) (% en peso)	3,2	3,3
Contenido de comonomero (XCS) (% en peso) (EPR)	31,1	34,8
Contenido total de comonomero (% en peso)	17,4	19,8
Módulo de flexión MPa	265	176
Contenido extraíble en hexano % en peso	14,1	14,7

20 El intermedio 1 se sometió a mezcla en estado fundido en presencia de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano (para comparación) y carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo (presente invención, diferentes concentraciones) para formar composiciones heterofásicas RE1, así como también IE 1a e IE 1b. Las condiciones del proceso se muestran en la tabla 2.

25 El producto intermedio 2 se sometió a mezcla en estado fundido en presencia de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano (para comparación) y carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo (presente invención, diferentes concentraciones) para formar las composiciones heterofásicas RE2 así como IE 2a e IE 2b. Las condiciones del proceso se muestran en la tabla 3.

30 Tabla 2:

	RE1	IE1a	IE1b
Material de partida	Intermedio 1	Intermedio 1	Intermedio 1
Concentración efectiva* de peróxido % en peso (frente al material de partida)	0,02	0,17*	0,34*
MFR (230°C, 2,16 kg)	3,2	3,1	4,1
T1 (zona de alimentación) °C	190	190	190
T2 (zona de amasado) °C	220-230	220-230	220-230
T3 (zona de la hilera)	210	210	210
Velocidad del husillo	300	300	300

* se utilizó carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo como una mezcla madre que contenía el 37,5% de polipropileno (proveedor Pergans). La concentración efectiva de peróxido es solamente la cantidad de peróxido.

Tabla 3:

	RE2	IE2a	IE2b
Material de partida	Intermedio 2	Intermedio 2	Intermedio 2
Concentración efectiva* de peróxido % en peso (frente al material de partida)	0,02	0,25*	0,34*
MFR (230°C, 2,16 kg)	3,4	3,7	5,1
T1 (zona de alimentación) °C	190	190	190

ES 2 663 142 T3

	RE2	IE2a	IE2b
T2 (zona de amasado) °C	220-230	220-230	220-230
T3 (zona de la hilera)	210	210	210
Velocidad del husillo	300	300	300
* se utilizó carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo como una mezcla madre que contenía el 37,5% de polipropileno (proveedor Pergans). La concentración efectiva de peróxido es solamente la cantidad de peróxido.			

La tabla 4 muestra las propiedades obtenidas para RE1, IE1 e IE2.

Tabla 4

	RE1	IE1a	IE1b
MFR (230°C, 2,16 kg)	3,2	3,1	4,1
Contenido extraíble en hexano % en peso	28,9	19,3	21,2
Módulo de flexión MPa	249	214	247
IV (XCU) ml/g	212	181	148
IV (XCS) ml/g • contenido extraíble en hexano % en peso	6.676	4.516	3.731
(IV (XCU) ml/g • contenido extraíble en hexano % en peso/MFR (230°C; 2,16 kg)	1.915	1.127	765
Contenido extraíble en hexano % en peso/MFR (230°C, 2,16 kg)	9,0	6,2	5,2
XCU % en peso	49,9	51,5	54,3
XCS % en peso	50,1	48,5	45,7
IV (XCS) ml/g	231	234	176
IV (XCU)/IV (XCS)	0,92	0,77	0,84

La tabla 5 muestra las propiedades obtenidas para RE2, IE2a e IE2b.

	RE2	IE2a	IE2b
MFR (230°C, 2,16 kg)	3,4	3,7	5,1
Contenido extraíble en hexano % en peso	34,9	23,8	21,6
Módulo de flexión MPa	211	143	140
IV (XCU) ml/g	236	165	143
IV (XCS) ml/g • contenido extraíble en hexano % en peso	7.957	4.617	3.672
(IV (XCU) ml/g • contenido extraíble en hexano % en peso/MFR (230°C; 2,16 kg)	2.422	1.061	606
Contenido extraíble en hexano % en peso / MFR (230°C, 2,16 kg)	10,3	6,4	4,2
XCU % en peso	49,5	50,8	50,7
XCS % en peso	50,5	49,2	49,3
IV (XCS) ml/g	228	194	170
IV (XCU)/IV (XCS)	1,04	0,85	0,84

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de polipropileno heterofásico que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de, como mínimo, 2,5 g/10 minutos, determinado según la norma ISO 1133, que incluye una fase matriz de copolímero aleatorio de propileno (A) y una fase de caucho de copolímero de etileno-propileno (B) dispersada dentro de la fase matriz,
- en la que la composición de polipropileno heterofásico tiene una fracción soluble en p-xileno a 23°C (fracción XCS), y una fracción insoluble en p-xileno a 23°C (fracción XCU),
- 10 teniendo dicha composición de polipropileno heterofásico una proporción de contenido extraíble en hexano/MFR₂ inferior al 8 % en peso/(g/10 minutos), determinándose los extraíbles en hexano por ebullición en hexano (1 g en 100 ml de hexano, 4 h de reflujo) y determinándose el MFR según la norma ISO 1133 (2,16 kg, 230°C),
- 15 con lo que la proporción de las viscosidades intrínsecas, determinadas según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3, de la XCU respecto a la fracción XCS está en el intervalo de 0,75 a 0,90
- y
- 20 teniendo dicha composición de polipropileno heterofásico un módulo de flexión por debajo de 450 MPa, determinado según la norma ISO 178 a una velocidad de ensayo de 2 mm/min y una fuerza de 100 N (espaciado entre los soportes de 64 mm) en probetas de ensayo que tienen una dimensión de 80x10x4,0 mm³ (largo x ancho x espesor) preparadas por moldeo por inyección, según la norma EN ISO 1873-2.
- 25 2. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1, en la que la viscosidad intrínseca, determinada según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de la fracción XCS es inferior a 275 ml/g.
- 30 3. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 1 ó 2, en la que la proporción de las viscosidades intrínsecas, determinadas según las normas DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de la XCU respecto a la fracción XCS está en el intervalo de 0,80 a 0,90.
- 35 4. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el producto de las viscosidades intrínsecas, determinadas según la norma DIN EN ISO 1628-1 y 1628-3 de la fracción XCS en ml/g y los extraíbles en hexano que se determinan por ebullición en hexano (1 g en 100 ml de hexano, 4 h de reflujo, % en peso) es inferior a 4.700 (ml/g • % en peso).
- 40 5. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción XCU está presente en una cantidad del 35 al 60% en peso, con respecto a la composición de polipropileno heterofásico total.
- 45 6. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades derivadas de comonomeros seleccionados entre etileno y/o alfa-olefinas C₄ a C₁₂ en la fracción insoluble en xileno (fracción XCU) es del 1,0 al 4,0% en peso, con respecto al peso total de la fracción que es insoluble en p-xileno (fracción XCU).
- 50 7. Composición de polipropileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades derivadas de propileno en la fracción soluble en xileno (fracción XCS) es del 60 al 85% en peso, con respecto al peso total de la fracción que es insoluble en p-xileno (fracción XCU).
- 55 8. Composición de polipropileno heterofásico, según la reivindicación 1, que se puede obtener
- a) proporcionando una composición de polipropileno heterofásico sin modificar que tiene un MFR (2,16 kg, 230°C) de 0,1 a menos de 1,5 g/10 minutos, determinado según la norma ISO 1133, que incluye una fase matriz de copolímero aleatorio de propileno (A) y una fase de caucho de copolímero de etileno propileno (B) dispersada dentro de la fase matriz
- b) mezclando en estado fundido la composición de polipropileno heterofásico sin modificar con un peróxido que tiene una temperatura de tiempo de semivida de una hora de 100 a 125°C en una cantidad del 0,1 al 0,8% en peso con respecto a la composición total.
- 60 9. Composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 8, en la que el peróxido se mezcla como una mezcla madre de polipropileno, preferentemente, a una temperatura del cilindro de 200 a 260°C.
- 65 10. Artículo que comprende la composición de polímero de propileno heterofásico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Película que comprende la composición de polímero de propileno heterofásico, según cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 9.

5 12. Utilización de la composición de polímero de propileno heterofásico, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para moldeo por inyección, extrusión de película soplada, extrusión de película moldeada y moldeo por inyección, estiramiento y soplado.