

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 860**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2011** **PCT/US2011/065555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012** **WO12087832**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011** **E 11850673 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2655505**

54 Título: **Composiciones a base de propileno de aspecto mejorado y una fluidez en molde excelente**

30 Prioridad:

20.12.2010 US 201061424762 P

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

05.12.2018

73 Titular/es:

**BRASKEM AMERICA, INC. (100.0%)
1735 Market Street
Philadelphia, PA 19103, US**

72 Inventor/es:

**DOUFAS, ANTONIOS, K.;
CATALINA, EDWARD;
THURSTON, WILLIAM, C. y
MAJEWSKI, RITA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 692 860 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

Composiciones a base de propileno de aspecto mejorado y una fluidez en molde excelente.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición a base de propileno de excelente aspecto de superficie manifestado por una mejora combinada del rendimiento de marcado atigrado (flujo) y bajo recuento de geles, así como una excelente fluidez en el molde y equilibrio de rigidez-impacto, a un procedimiento de fabricación de la misma y a un artículo realizado a partir de la composición.

Antecedentes de la invención

Con el fin de lograr un rendimiento de marcado atigrado potenciado de composiciones de polipropileno de copolímero de impacto (ICP) con respecto al moldeo por inyección de una pieza grande/larga normalmente utilizada para aplicaciones de automóviles (tal como se describe a continuación), se requiere a menudo la introducción de una fase de caucho de peso molecular (MW) muy alto (o viscosidad intrínseca (I.V.) equivalentemente alta), por ejemplo, copolímero de etileno-propileno (EPR) o un copolímero de propileno con otras alfa-olefinas), lo que da como resultado una alta razón de viscosidad entre la fase de caucho y la matriz (por ejemplo, polímero a base de propileno tal como polipropileno de homopolímero (HPP)), provocando un alto recuento de geles poliméricos grandes que son perjudiciales para el aspecto de superficie y la capacidad de pintado de la pieza final. La utilización de medios de filtro especializados (por ejemplo, medios de porosidad muy baja) puede reducir el número de geles grandes en algún grado; sin embargo, su presencia puede ser todavía perjudicial para el aspecto de superficie de las piezas moldeadas. Además, la utilización de medios de filtro especializados para romper geles grandes puede presentar implicaciones negativas sobre las presiones de la boquilla de la prensa extrusora, lo que a su vez podría limitar las velocidades de producción así como contribuir a un aumento de los costes de fabricación.

Snyder (1999) [Snyder, A., "A Unique High Stiffness, High Melt Flow Impact PP Copolymer From a Disolvent/Slurry Process, 9^o International Business Forum on Specialty Poliolefins, Scotland (SPO 99) Conference, 12-13 de octubre, 1999, Houston, Texas] describe un procedimiento de suspensión/disolvente adecuado para la producción de productos a base de propileno particulares. Se expone el funcionamiento bimodal entre los reactivos de HPP R1 y R2 del procedimiento de disolvente/suspensión. El peso molecular promedio en peso (Mw) de 900.000 g/mol de la fracción soluble en xileno soluble (XS) del copolímero implicaba la existencia de una I.V. muy alta del caucho (es decir, al menos 6 dl/g). Esta referencia no enseña el rendimiento de marcado atigrado, geles y compuestos volátiles de las composiciones a base de propileno particulares. La referencia de Snyder (1999) es específica para un procedimiento de suspensión/disolvente y no cubre un procedimiento de polimerización en fase gaseosa o en masa, tal como contempla la presente invención. Una gran desventaja del procedimiento de suspensión/disolvente es la generación de altos niveles de compuestos volátiles en la composición final, lo que es altamente indeseable en compuestos utilizados para piezas de automóviles debido a la creación de olores desagradables o la liberación de vapores nocivos durante la vida útil de la pieza moldeada final. Además, un procedimiento de suspensión/disolvente presenta la desventaja grave de crear un problema adicional de gestión de residuos en el procedimiento debido a la etapa de extracción con disolvente.

Una serie de patentes (patentes US n° 4.771.103, n° 5.461.115 y n° 5.854.355) dan a conocer un procedimiento continuo para la producción de un copolímero de bloque de etileno que presenta una reducción de los ojos de pez. Un elemento clave en la reducción de los ojos de pez es la alimentación de un compuesto de glicol a la etapa de desgasificación en la etapa de homo (primera etapa) y copolimerización. El procedimiento de suspensión/disolvente descrito en estas patentes genera altos niveles de compuestos orgánicos volátiles en el producto final en comparación con procedimientos en masa/gas, lo que es altamente indeseable en la industria automovilística, que requiere materiales de emisiones de compuestos volátiles reducidas. Además, un procedimiento de suspensión/disolvente no es eficaz desde el punto de vista de la velocidad de producción en relación con un procedimiento en masa/fase gaseosa, similar al de la presente invención. Este procedimiento presenta también la desventaja grave de crear un problema de gestión de residuos adicional debido a la etapa de extracción con disolvente. Otra desventaja de estas referencias es que la eficacia de sus procedimientos en cuanto a reducción de los ojos de pez en combinación con un excelente rendimiento de marcado atigrado no se ha logrado, enseñado o comprobado para un procedimiento de polimerización en masa/fase gaseosa similar al de la presente invención.

Varios otros compuestos, principalmente agentes antiestáticos, se sabe que reducen el revestimiento e incrustación provocados por la deposición y aglomeración/adherencia de partículas finas sobre las paredes del reactor y/o la obstrucción de tuberías de carga y descarga. Estos agentes se encuentran preferentemente en partículas finas debido a la razón de superficie/volumen más grande en comparación con partículas grandes. Varias referencias (patente US n° 5.410.002, documentos US 2008/0161610A1, US 2005/0203259 A1) dan a conocer la utilización de composiciones antiestáticas como agentes antiincrustantes pero no enseñan la combinación de geles reducidos (en la masa) y excelente marcado atigrado o fluidez.

Mitsutani *et al.* en la patente US nº 6.466.875 dan a conocer un método para estimar el contenido en gel de copolímeros de bloque de propileno obtenidos mediante un procedimiento continuo que puede utilizar opcionalmente un clasificador y/o aditivo químico. Ambas opciones actúan reduciendo el número de partículas con alto contenido en caucho en la segunda etapa devolviendo al reactor de la primera etapa partículas que presentan un tiempo de residencia corto (clasificador), o envenenando selectivamente partículas con tiempo de residencia corto de la primera etapa (aditivo químico). Sin embargo, esta referencia no enseña la combinación de bajo recuento de gel y excelente rendimiento de marcado atigrado de la composición (especialmente en copolímeros de impacto de alta razón de viscosidad) como en la presente invención.

Las patentes US nº 6.777.497 y nº 7.282.537 se refieren a composiciones que utilizan copolímeros al azar de etileno-propileno de alta I.V. más un componente a base de propileno (por ejemplo, homopolímero) para influir en la baja generación de marcas de flujo en artículos moldeados, poca generación de estructuras granulares (ojos de pez) y equilibrio potenciado de rigidez y tenacidad. Una de las desventajas de estas composiciones es la mala resistencia a impactos a baja temperatura debido al componente de copolímero al azar, que es sustancialmente diferente del componente de caucho de etileno-propileno de la presente invención. Existe la necesidad de una composición a base de propileno que presente una combinación de aspecto mejorado de la pieza, alta fluidez y excelentes propiedades mecánicas tal como proporciona la presente invención.

Grein *et al.* en la patente US nº 7.504.455 se refieren a composiciones a base de propileno que no muestran marcas de flujo y presentan una buena razón de resistencia a impactos con respecto a dureza. Aunque esta referencia no da a conocer marcas de flujo de su composición, no enseña el rendimiento en cuanto a aspecto de superficie tal como geles grandes debido a la existencia del componente de caucho de alta I.V. 4-6,5 dl/g) que normalmente deteriora el aspecto de piezas moldeadas (alta razón de viscosidad).

Las patentes US nº 6.518.363 y nº 6.472.477 dan a conocer composiciones de polipropileno que contienen porciones de caucho de copolímero al azar de propileno-etileno de alta I.V. como parte de su combinación de composición. Estas composiciones están diseñadas para producir artículos moldeados con aspecto aceptable definido por bajas marcas de flujo y pocos ojos de pez (estructuras granulares). En la patente 363, la composición comprende una combinación de dos copolímeros de bloque de propileno-etileno y una fase de HPP adicional. En la patente 477, la composición comprende una combinación de HPP y un copolímero de bloque de propileno-etileno; composiciones que contienen caucho de alta I.V. (por ejemplo I.V. > 6 dl/g) no han logrado un grado satisfactorio de reducción de recuento de geles grandes, afectando negativamente al aspecto de superficie. La presente invención, que utiliza una única composición de copolímero de etileno-propileno en el reactor que presenta la ventaja de simplicidad de la estructura molecular y el procedimiento en comparación con las composiciones de estas referencias, produce además concentraciones de ojos de pez en concentraciones mucho menores en caucho de alta I.V..

El documento US 2006/0194924 reivindica una composición de lote maestro de poliolefina que puede moldearse por inyección para dar objetos grandes que presentan propiedades de superficie mejoradas, particularmente con respecto a reducción de geles y tiras atigradas. Una limitación de estas composiciones es que generalmente el MFR de la composición total es bastante bajo. Estos menores MFR presentan la desventaja de una fluidez en el molde reducida. Además, esta referencia define buena calidad de gel como un tamaño de diámetro "promedio" de < 1500 micrómetros. Se sabe bien que tamaños de gel > 500 micrómetros son bastante indeseables debido a la mala estética de piezas grandes y efectos negativos sobre la capacidad de pintado de las piezas. Las composiciones en la presente invención presentan la ventaja de un aspecto de superficie significativamente mejorado, puesto que el tamaño de diámetro de gel promedio está muy por debajo de 500 micrómetros, además de una fluidez en el molde mejorada en relación con esta referencia.

Varias otras invenciones (por ejemplo, las patentes US nº 6.441.081, nº 6.667.359 y nº 7.064.160) enseñan composiciones de ICP de excelente rendimiento de marcado atigrado, sin embargo no enseñan ni logran el rendimiento deseado de recuento de geles, mientras que la estructura de sus composiciones reivindicadas es sustancialmente diferente de la de la presente invención.

Sumario de la invención

Se ha descubierto sorprendentemente que una clase de composiciones de ICP preparadas con un procedimiento de polimerización libre de disolvente presentan un excelente rendimiento de marcado atigrado en piezas moldeadas grandes/largas combinado con muy bajo recuento de geles a pesar de la alta razón de viscosidad (por ejemplo, > 4) entre las fases de caucho y matriz. Esto va en contra de la intuición y es inesperado, puesto que una alta razón de viscosidad (necesaria para la estabilización del frente de flujo en el molde y la reducción de la intensidad del marcado atigrado) normalmente conduce a numerosos geles grandes basándose en los principios de número adimensional de Weber publicados en la bibliografía (por ejemplo, "Polypropylene Handbook" de Nello Pasquini, 2ª edición, 2005, págs. 226-227). El efecto de la razón de viscosidad sobre la formación de geles grandes se arrastra en un compuesto cargado utilizando la composición como componente de construcción de la formulación.

Además, se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de la invención están asociadas con un muy bajo recuento de gales incluso cuando se utiliza un tamiz de alambre de malla bastante gruesa, por ejemplo, 60 mesh, independientemente del tipo de husillo de la prensa extrusora, por ejemplo, doble husillo o un solo husillo. Finalmente, las composiciones de la invención presentan niveles significativamente reducidos de compuestos volátiles así como un excelente equilibrio de dureza-impacto utilizadas o bien como materiales independientes y/o bien en compuestos cargados. El recuento de geles significativamente reducido conduce a un excelente aspecto de superficie y capacidad de pintado mejorada de las piezas moldeadas (superficie más lisa). La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

Se describirán a continuación unas formas de realización de la invención a título de ejemplo haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

La figura 1 ilustra la respuesta reológica de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) en función de la frecuencia angular a 180°C, representativa del rendimiento de marcado atigrado, para composiciones de la invención frente a comparativas (independientes, es decir, no compuestos cargados) con un intervalo de MFR de ~90-140 dg/min. En esta y las siguientes figuras, todas las muestras son gránulos preparados con una prensa extrusora de husillo doble de 30 mm utilizando un tamiz de alambre de 60 mesh. Se encontró que la diferencia relativa en la respuesta reológica entre las composiciones de la invención y comparativas era independiente del tipo de husillo y el tamaño de malla.

La figura 2 demuestra la respuesta reológica de $\tan\delta$ en función de la frecuencia angular a 180°C, representativa del rendimiento de marcado atigrado, para composiciones de la invención frente a comparativas (independientes, es decir, no compuestos cargados) con un intervalo de MFR de ~15-17 dg/min.

La figura 3 ilustra una curva de flujo de viscosidad para composiciones de la invención frente a comparativas con un intervalo de MFR de ~15-17 dg/min correspondiente a los perfiles de $\tan\delta$ de la figura 1.

La figura 4 demuestra la distancia de aparición de marcas atigradas en función de $\tan\delta$ (0,1 y 0,4 rad/s, 180°C). Velocidad de inyección: 12,7 mm/s. Los puntos de datos mostrados a 350 mm indican que no se observó marcado atigrado. Los compuestos cargados consisten en el 68,53% de la composición, el 10% de talco (Cimpack 710C, Rio Tinto), el 21,32% de modificador de impacto (Engage ENR 7467, Dow Chemical Company) y el 0,15% de antioxidante B225 (todos los porcentajes facilitados en peso).

La figura 5 ilustra la distancia de aparición de marcas atigradas en función de $\tan\delta$ (0,1 rad/s, 180°C) para composiciones independientes. Velocidad de inyección: 12,7 mm/s. Los puntos de datos mostrados a 350 mm indican que no se observó marcado atigrado.

Descripción detallada de la invención

En diferentes aplicaciones que utilizan ICP, es altamente deseable retrasar (e idealmente eliminar) la aparición de marcado atigrado/flujo tan lejos de la compuerta de piezas moldeadas por inyección como sea posible. El marcado atigrado (flujo) se define como una inestabilidad del flujo en estado fundido viscoelástico que se produce normalmente en piezas moldeadas por inyección relativamente largas, en donde se producen regiones apagadas y brillantes alternas más allá de una determinada distancia de la compuerta (distancia de aparición hasta las marcas de flujo). Los fundamentos de la inestabilidad de marcado atigrado se han descrito en la bibliografía [por ejemplo, Hirano *et al.*, J. Applied Polim. Sci. Vol. 104, 192-199 (2007); Pathan *et al.*, J. Applied Polim. Sci. Vol. 96, 423-434 (2005); Maeda *et al.*, Nihon Reorji Gakkaishi Vol. 35, 293-299 (2007)].

El marcado atigrado es altamente indeseable debido al aspecto inaceptable de la pieza, especialmente para piezas moldeadas por inyección grandes/largas. Además del comienzo retrasado o eliminación del marcado atigrado, es altamente deseable reducir el recuento de partículas (geles) poliméricas (caucho) grandes tanto como sea posible para lograr el mejor aspecto de superficie de la pieza (estética y capacidad de pintado). Los geles grandes (por ejemplo, > 500 micrómetros) son también particularmente indeseables, puesto que son también perjudiciales para la resistencia a impactos (por ejemplo, resistencia a impactos de peso descendente). La inestabilidad de marcado atigrado es particularmente evidente en compuestos cargados que comprenden normalmente la composición de ICP, un modificador de impacto externo (caucho externo) y una carga (preferiblemente talco), tal como se da a conocer en el artículo de Hirano *et al.* (2007). Para mejorar la fluidez en el molde y reducir el tiempo de ciclo en el molde, se desea un ICP de alto flujo del fundido (MFR) como componente en la formulación de la composición.

Un modo de mejorar el rendimiento de marcado atigrado es introducir un componente de EPR de alto MW o equivalentemente alta I.V. en la composición de ICP que se ha notificado que estabiliza el frente de flujo en el molde [por ejemplo véase Hirano *et al.* (2007), particularmente sus figuras 5-10]. Con el fin de lograr un alto MFR de la composición de ICP global, es necesario que la matriz a base de propileno presente una MFR bastante alta (por

ejemplo, > 200 dg/min para una MFR de la composición de aproximadamente 100 dg/min). Esto da como resultado una disparidad significativa en la viscosidad entre la matriz de HPP y EPR, y por tanto una alta viscosidad (se realiza una aproximación en este caso mediante la razón de viscosidad intrínseca) entre las dos fases. La alta razón de viscosidad da como resultado normalmente una compatibilidad reducida entre la matriz de HPP y la fase de EPR que conduce a la formación de partículas (geles) de caucho poliméricas grandes, tal como se describe en "Polypropylene Handbook" de Nello Pasquini, 2ª edición, 2005, págs. 226-227, basándose en los principios de número de Weber (razón de viscosidad con respecto a las fuerzas de tensión superficial). Una razón de viscosidad entre las fases de EPR y HPP de más de aproximadamente 4 da como resultado que sea significativamente difícil romper geles grandes. Las partículas poliméricas pueden presentar normalmente un intervalo de tamaño de hasta aproximadamente 1.700 micrómetros o incluso superior, y partículas con tamaños por encima de 500 micrómetros, a las que se hace referencia en la presente memoria como "geles grandes" o simplemente "geles" son particularmente perjudiciales para el aspecto de superficie de la pieza y como tales son altamente indeseables.

Las composiciones de ICP con un excelente rendimiento de marcado atigrado (definido en la presente memoria como comienzo retrasado del marcado atigrado o ausencia de marcas atigradas sobre las piezas moldeadas) y un excelente equilibrio de las propiedades mecánicas en los compuestos cargados (tales como elongación a la rotura, dureza y impacto/ductilidad a temperatura fría) normalmente sufren la existencia de un recuento significativo de geles grandes debido a la presencia de la fase de caucho de alto MW (I.V.) que no es compatible de manera favorable con la matriz a base de propileno de baja viscosidad (alta MFR). En resumen, cuanto mejor es el rendimiento de marcado atigrado, peor es el recuento de geles grandes en la composición debido a la existencia de un componente de alto MW y la alta razón de viscosidad.

El objeto de la presente invención es el desarrollo de una composición de ICP que presenta la combinación nueva de excelente rendimiento de marcado atigrado, recuento de geles grandes significativamente reducido para un aspecto de superficie potenciado, fluidez en el molde excepcional (por ejemplo, alta MFR, baja viscosidad)/tiempo de ciclo en el molde reducido y excelente equilibrio de dureza-impacto en compuestos cargados, mientras que conserva la simplicidad en su estructura molecular así como procedimiento de fabricación. Un compuesto cargado comprende normalmente la composición de ICP, un modificador de impacto/elastómero externo y una carga (por ejemplo, talco) tal como se define en el artículo de Hirano *et al.* (2007). Específicamente, el contenido de los compuestos cargados en porcentaje en peso en los ejemplos de la invención es: el 68,53% de la composición, el 10% de talco (Cimpack 710C, Rio Tinto), el 21,32% de modificador de impacto (Engage ENR 7467, Dow Chemical Company) y el 0,15% de antioxidante B225. Con el fin de mejorar la procesabilidad en prensa extrusora (por ejemplo, altas velocidades de producción y presiones de la boquilla reducidas), es también altamente deseable un tamiz de alambre de malla relativamente gruesa (por ejemplo, tamiz de 60 mesh), cuya utilización es opuesta a la dirección de rotura de geles grandes. Un excelente rendimiento de marcado atigrado en combinación con un pequeño recuento de geles grandes utilizando tamices de alambre de malla convencionales en la prensa extrusora va contra la intuición por naturaleza, basándose en los argumentos de razón de viscosidad comentados anteriormente. Finalmente, es altamente deseable que las composiciones de ICP nuevas presenten un bajo nivel de compuestos orgánicos volátiles (VOC) que puede eliminar olores desagradables o la liberación de vapores nocivos durante la vida de la pieza moldeada final, una característica lograda con la composición de la presente invención.

Métodos

Las composiciones de la presente invención se preparan en un procedimiento de polimerización secuencial en el que se prepara en primer lugar un polímero a base de propileno (definido como la "matriz" de ICP), seguido por la preparación de un caucho de copolímero. La composición descrita en la presente memoria puede prepararse utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, un cocatalizador tal como trietilaluminio ("TEA"), y opcionalmente un donador de electrones incluyendo los ejemplos no limitativos de dicitlopentildimetoxisilano ("DPCMS"), ciclohexilmetildimetoxisilano ("CMDMS"), diisopropildimetoxisilano ("DIPDMS"), di-t-butildimetoxisilano, ciclohexilisopropildimetoxisilano, n-butilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropilmetildimetoxisilano, mono y di-alkilaminotrialkoxisilanos u otros donadores de electrones conocidos en la técnica o combinaciones de los mismos. Se describen ejemplos de diferentes catalizadores de Ziegler-Natta de generación que pueden aplicarse a la práctica de la presente invención en el "Polypropylene Handbook" de Nello Pasquini, 2ª edición, 2005, capítulo 2 e incluye catalizadores a base de ftalato, a base de di-éter, a base de succinato o combinaciones de los mismos. El sistema de catalizador se introduce al comienzo de la polimerización de propileno y se transfiere con el polímero a base de propileno resultante al reactor de copolimerización donde sirve para catalizar la copolimerización en fase gaseosa de propileno y etileno (o una alfa-olefina superior) para producir la fase de caucho (también denominado en la presente memoria bipolímero).

El polímero a base de propileno (matriz) puede prepararse utilizando al menos un reactor y puede prepararse también utilizando una pluralidad de reactores en paralelo o reactores en serie (etapa 1). Preferiblemente, el procedimiento de polímero a base de propileno utiliza uno o dos reactores de bucle llenos de líquido en serie. El término reactor en fase líquida o en masa tal como se utiliza en la presente memoria pretende comprender un procedimiento de propileno líquido tal como describe Ser van Ven en "Polypropylene and Other Polyolefins", 1990, Elsevier Science Publishing Company, Inc., págs. 119-125 excluyendo en la presente memoria un procedimiento de suspensión/disolvente en donde el líquido es un disolvente inerte (por ejemplo, hexano). A pesar de una preferencia

por reactores de bucle llenos de líquido, el polímero de propileno puede prepararse también en un reactor en fase gaseosa, una serie de reactores en fase gaseosa o una combinación de reactores de bucle llenos de líquido y reactores en fase gaseosa en cualquier secuencia tal como se describe en la patente estadounidense nº 7.217.772. El polímero a base de propileno está hecho preferiblemente de un modo de peso molecular unimodal, es decir, cada reactor de etapa 1 produce polímero de la misma MFR/MW. A pesar de la preferencia por un polímero a base de propileno unimodal, también puede producirse un polímero a base de propileno bimodal o multimodal en la práctica de la presente invención. En todos los ejemplos de las composiciones de la invención (tabla 1), se utilizó una combinación de dos reactores de bucle llenos de líquido en funcionamiento unimodal para la producción del polímero a base de propileno (matriz de ICP).

La cristalinidad e isotacticidad del polímero a base de propileno puede controlarse mediante la razón de cocatalizador con respecto a donador de electrones, y el tipo de cocatalizador/sistema de donador también se ve afectado por la temperatura de polimerización. La razón apropiada de cocatalizador con respecto a donador de electrones depende del sistema de catalizador/donador seleccionado. Está dentro de la experiencia del experto ordinario en la materia determinar la razón y la temperatura apropiadas para llegar a un polímero que presenta las propiedades deseadas.

La cantidad de hidrógeno necesaria para preparar el componente a base de propileno (matriz) de la invención depende en gran medida del sistema de donador y catalizador utilizado. Está dentro de la experiencia del experto ordinario en la materia seleccionar la cantidad apropiada de hidrógeno para un sistema de catalizador/donador dado para preparar un polímero de propileno que presenta la combinación de propiedades dadas a conocer en la presente memoria (incluyendo MFR) sin experimentación excesiva. Los ejemplos de matriz a base de propileno incluyen polipropileno de homopolímero y copolímero de etileno-propileno al azar o copolímero de propileno-alfa olefina generalmente al azar, en donde el comonómero incluye alfa olefinas C4, C6 o C8 o combinaciones de las mismas. En todos los ejemplos de la tabla 1, el polímero a base de propileno consiste en el 100% de propileno (HPP).

Una vez completada la formación del polímero a base de propileno (matriz), el polvo resultante se hace pasar a través de una etapa de desgasificación antes de pasar a uno o más reactores en fase gaseosa (etapa 2), en los que el propileno se copolimeriza con etileno (C2) o un comonómero de alfa-olefina que incluye alfa olefinas C4, C6 o C8 o combinaciones de las mismas, en presencia del polímero a base de propileno producido en la etapa 1 y el catalizador transferido con el mismo. Los ejemplos de reactores en fase gaseosa incluyen un reactor de lecho fluidizado (horizontal o vertical) o agitado o combinaciones de los mismos.

Opcionalmente, puede añadirse un donador externo adicional en el procedimiento de copolimerización en fase gaseosa (segunda etapa) tal como se describe en el documento US 2006/0217502. El donador externo añadido en la segunda etapa puede ser el mismo o diferente del donador externo añadido en la primera etapa. En los ejemplos de esta invención (tabla 1), el donador externo se añadió sólo en la primera etapa (reactores líquidos de bucle).

En la etapa 2 también se añade un agente/compuesto orgánico adecuado tal como inhibidor antiestático o combinación de agentes/compuestos orgánicos, por ejemplo, tal como se enseña en los documentos US 2006/0217502, US 2005/0203259 y US 2008/0161510 A1 y la patente US nº 5.410.002. Los ejemplos de inhibidores antiestáticos o compuestos orgánicos incluyen derivados químicos de hidroxietilalquilamina disponibles con los nombres comerciales ATMER® 163 y ARMOSTAT® 410 LM, un agente antiestático principal que comprende al menos una polioxietilalquilamina en combinación con un agente antiestático minoritario que comprende al menos un sarcosinato de ácido graso o compuestos similares o combinaciones de los mismos. Una ventaja de esta invención es que los inhibidores antiestáticos preferidos utilizados en el procedimiento de preparación de la composición, tales como ATMER® 163 y ARMOSTAT® 410 LM, presentan la aprobación de la FDA para el contacto con alimento, ampliando así la gama de aplicabilidad más allá de aplicaciones de combinaciones para automóviles. Además, tanto ATMER 163 como ARMOSTAT 410 LM están catalogados en China como adecuados para envases de alimentos, mientras que ARMOSTAT 410 LM está incluido en las listas de inventario de la Unión Europea (UE) como adecuado para aplicaciones relacionadas con cosméticos, ampliando adicionalmente la gama de aplicaciones industriales de estos aditivos en relación con las composiciones de esta invención.

Para la reacción de copolimerización, la composición en fase gaseosa del/de los reactor(es) se mantiene de manera que la razón de los moles de etileno (o alfa-olefina) en la fase gaseosa con respecto a los moles totales de etileno (o alfa-olefina) y propileno se mantiene constante. Con el fin de mantener la razón molar deseada y el contenido en bipolímero, la alimentación de monómero de propileno y etileno (o alfa-olefina) se ajusta según sea apropiado.

Puede añadirse opcionalmente hidrógeno en el/los reactor(es) en fase gaseosa para controlar el MW (por tanto I.V.) del caucho de copolímero. En este contexto, el MW se define como el peso molecular en peso promedio en peso. La composición de la fase gaseosa se mantiene de manera que la razón de hidrógeno con respecto a etileno (mol/mol) a la que se hace referencia en la presente memoria como R, se mantiene constante. De manera similar al control de hidrógeno en los bucles, la H_2/C_2 requerida para lograr una IV objetivo dependerá del catalizador y el sistema de donador. Un experto en la materia debe poder determinar el objetivo de H_2/C_2 apropiado. A pesar de la preferencia por un caucho de copolímero unimodal (es decir, caucho de copolímero de composición en comonómero e I.V. uniforme), un copolímero de caucho bimodal o multimodal (es decir, caucho de copolímero con componentes de

diferente I.V. o composición en comonomero o tipo de comonomero(s) o combinaciones de los mismos) es posible en la práctica de la presente invención.

En el caso de una composición de caucho de copolímero bimodal o multimodal, la "razón de viscosidad" se define como la I.V. del componente de copolímero de caucho de MW más alto con respecto a la de o bien (i) la I.V. de la matriz a base de propileno en el caso de una matriz unimodal o bien (ii) la I.V. del componente de MW más bajo de la matriz en el caso de una matriz bimodal o multimodal. En el caso de caucho de copolímero unimodal, la "razón de viscosidad" se define como la I.V. de la fracción soluble en xileno precipitada con acetona (XS AP) con respecto a la I.V. de la fracción insoluble en xileno de la composición (XIS). En todos los ejemplos de la tabla 1, se utilizó C2 como monómero para reaccionar con propileno en el reactor en fase gaseosa para producir un caucho de copolímero etileno-propileno unimodal.

El procedimiento en el reactor de las composiciones de la invención descritas anteriormente se denomina en la presente memoria como "en masa/gas". Tras la finalización del procedimiento de polimerización, el polvo de polímero producido según el procedimiento descrito anteriormente puede alimentarse a una prensa extrusora. Cuando se emplea una prensa extrusora, normalmente se prefiere una prensa extrusora de doble husillo con el fin de obtener el mejor mezclado posible de la masa fundida y dispersión de fases. A pesar de la preferencia de una prensa extrusora de doble husillo, pueden utilizarse también otras prensas extrusoras conocidas en la técnica, tales como prensas extrusoras de un solo husillo, para lograr el mezclado deseado de la masa fundida.

Las composiciones comparativas o bien se prepararon con el procedimiento de reactor en masa/gas utilizando un conjunto apropiado de condiciones del reactor para lograr los atributos deseados del polímero, o alternativamente con un procedimiento de suspensión/disolvente utilizando hexano como disolvente tal como se describe en Snyder (1999) o en "Polypropylene", Report No. 128 de W.S. Fong, R.L. Magovern y M. Sacks, SRI International, Menlo Park, California, abril de 1980, denominado a continuación "disolvente/suspensión".

Se utilizó una prensa extrusora de doble husillo corrotatorios de 30 mm (diámetro de husillo D) (ZSK-30, Werner & Pfleiderer (WP)/Coperion) con L/D=24 (diámetro de husillo con respecto a longitud de husillo) y sistema de alimentación doble para la combinación de las muestras de polvo. La prensa extrusora contiene dos bloques de amasado-mezclado y dos elementos de mezclado posteriores antihorarios por husillo. La prensa extrusora está acoplada con un cambiador de tamiz, una placa rompedora de 1,5" de diámetro y una bomba de masa fundida (Xaloy Inc.). La placa de boquilla contiene orificios de 0,125" de diámetro cada uno. Se emplearon las mismas condiciones de prensa extrusora para todas las muestras para lograr la consistencia y se resumen en la tabla 1. Se produjeron tanto composiciones independientes (es decir, composiciones con paquete de aditivos sencillo para la estabilización de la prensa extrusora tal como antioxidante, eliminador de ácido y opcionalmente nucleador) como compuestos cargados.

Tabla 1: Condiciones de prensa extrusora de una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm utilizada para todas las muestras

Condición	Valor (resina independiente)	Valor (compuesto cargado)
Zona de temperatura 1 (°C)	140	135
Zona de temperatura 2 (°C)	170	165
Zona de temperatura 3 (°C)	180	210
Zona de temperatura 4 (°C)	180	210
Zona de temperatura 5 - salida de la prensa extrusora (°C)	180	210
Zona de temperatura 6 - bomba de masa fundida (°C)	180	210
Zona de temperatura 7 - cambiador de tamiz (°C)	180	210
Zona de temperatura 8 - boquilla (°C)	180	210
Velocidad de husillo (rpm)	250	150
Presión de succión de la bomba de masa fundida (psi)	100	250
Velocidad de alimentación (lb/h)	60	40
Clasificación de porosidad del tamiz de malla	60, 200, 75 AL3 FMF	200

*75 AL3 FMF = tamiz fieltro de fibra de metal (Purolator) con porosidad nominal de 75 micrómetros.

** 60 y 200 mesh se refieren a la porosidad de tamices de trenzado cuadrado convencional (Purolator).

También se utilizó una prensa extrusora de un solo husillo "Yellow Jacket" de 1,5" (diámetro de husillo de 38 mm) (Wayne) con L/D=24 para la combinación de muestras de polvo (composiciones de la invención y comparativa). El husillo contiene una zona de mezclado de 4" de longitud y una mezcladora estática externa de 8" de longitud. La prensa extrusora está acoplada con un cambiador de tamiz que presenta una placa rompedora de 1,5" de diámetro.

La placa de boquilla contiene seis orificios de 0,125" de diámetro cada uno. Se utilizaron las mismas condiciones de prensa extrusora para todas las muestras para lograr la consistencia y se resumen en la tabla 2. Obsérvese que la elección de las condiciones de la prensa extrusora para la máquina de un solo husillo (tabla 2) no refleja la equivalencia en velocidades de cizalladura o perfiles de temperatura con las condiciones empleadas en el doble husillo de 30 mm (tabla 1). Por tanto, los conjuntos de condiciones en los dos tipos de husillos son independientes entre sí.

Tabla 2: Condiciones de prensa extrusora de una prensa extrusora de un solo husillo de 38 mm utilizada para todas las muestras. Las condiciones de procedimiento se refieren a la extrusión de una composición independiente (es decir, no compuesto cargado).

Condición	Valor
Zona de temperatura 1 (°C)	182
Zona de temperatura 2 (°C)	182
Zona de temperatura 3 (°C)	182
Zona de temperatura 4 (°C)	182
Temperatura, boquilla 1 (°C)	193
Temperatura, boquilla 2 (°C)	193
Temperatura, boquilla 3 (°C)	193
Velocidad de husillo (rpm)	150
Velocidad de alimentación (lb/h)	-58
Clasificación de porosidad de tamiz de malla	60, 200

Se midió la distribución de tamaño de partícula/geles con un sistema de cámara digital de barrido integrado con una línea de película de colada. El modelo del analizador de partícula/geles es FSA (Film Surface Analyzer) de OCS (Optical Control Systems). El sistema presenta tanto alta velocidad como alta resolución con una herramienta programable para la observación visual de partículas/geles. Las condiciones de los evaluadores de geles son normalmente las siguientes:

Temperaturas en la prensa extrusora hasta el cabezal de boquilla, intervalo desde 180-200°C a través de 5 zonas:

Zona 1:	180°C
Zona 2:	190°C
Zonas 3-5:	200°C
Velocidad de husillo:	35 rpm
Rodillo de enfriamiento:	12 m/min
Temperatura de rodillo de enfriamiento:	40°C
Grosor de película:	~0,02 mm
Anchura de película:	~4,5" (~ 11,4 cm)
Área de película escaneada:	5 m ²

En la presente invención, se utilizó el mismo conjunto de condiciones para el evaluador de geles para todos los materiales. El evaluador de geles proporciona la distribución de tamaño de partícula en el intervalo ~1-1.700 micrómetros como número de partículas por 1 m² de película colada en intervalos de 100 micrómetros (por ejemplo, 500-600, 600-700 micrómetros etc.). El rendimiento de geles de la composición se define como "excelente" cuando el número de geles (> 500 micrómetros)/m² de película (0,02 mm de grosor) es menor de aproximadamente 300 para tamices de alambre de 60 mesh o menor de aproximadamente 100 para tamices de alambre de 200 mesh y menor de aproximadamente 50 con tamices 75 AL3 FMF (Purolator) para la composición independiente (es decir, composición con paquete de aditivos sencillo tal como antioxidante y eliminador de ácido para la estabilización de la prensa extrusora), cuando se utiliza una prensa extrusora de doble husillo para preparar las muestras de gránulos (que incluyen opcionalmente antioxidantes, agentes de nucleación, eliminadores de ácido, modificadores de caucho o polietileno), con las condiciones de procedimiento descritas anteriormente. La utilización de un tamiz de alambre de malla gruesa (por ejemplo, 60 mesh), aunque todavía logra un bajo recuento de geles en o bien un doble husillo o bien un solo husillo, es particularmente ventajoso desde un punto de vista del procedimiento de extrusión (por ejemplo velocidades de producción más altas, menos frecuencia de cambio de medios de filtro, presiones de la boquilla más bajas, etc.). Una composición que no satisface ninguno de los requisitos de recuento de geles anteriores se considera que presenta un rendimiento de geles "malo", lo que es inaceptable.

Se generaron datos isotérmicos de barrido de frecuencia dinámica con un reómetro de tensión/deformación controlada (modelo MCR 501, Anton Paar) con placas paralelas de 25 mm en una purga de nitrógeno para eliminar la degradación de la muestra. Se utilizó un intervalo de frecuencia de 0,1-300 rad/s en cinco puntos por década a 180°C y un hueco de 2 mm con amplitudes de deformación (~5-15%) que se encuentran dentro de la región viscoelástica lineal. La tangente de pérdida (tanδ) a baja frecuencia angular (por ejemplo 0,1 y 0,4 rad/s) de la composición se define en la presente memoria como una métrica del rendimiento de marcado atigrado de la composición independiente y su compuesto cargado coherente con el trabajo de Maeda *et al.* (2007) [Maeda, S., K.

Fukunaga, y E. Kamei, "Flow mark in the injection molding of polypropylene/rubber/talc blends", Nihon Reorogi Gakkaishi 35, 293-299 (2007)].

Según la teoría, el flujo en la región frontal se vuelve inestable cuando la tensión de cizalladura excede la tensión normal. Si se producen marcas de flujo o no está controlado por el equilibrio entre las tensiones normal y de cizalladura (relacionadas con $\tan\delta$) en esta región. La validez de este criterio se verificó experimentalmente para el moldeo por inyección de combinaciones de polipropileno/caucho/talco [Maeda *et al.* (2007)]. Se encontró que la potenciación de la elasticidad de la masa fundida a bajas velocidades de cizalladura impide eficazmente la aparición de marcas de flujo sobre las piezas moldeadas [Maeda *et al.* (2007)].

Se generaron placas moldeadas por inyección con un molde de 350 mm (longitud) x 100 mm (anchura) x 3 mm (grosor) para tanto las composiciones independientes como sus compuestos cargados utilizando una máquina de moldeo por inyección de canal frío Van Dorn (serie HT) de 170 toneladas. Se utilizaron las siguientes condiciones de moldeo por inyección: temperatura del cilindro: 400°F, temperatura de enfriamiento del molde: 83°F, velocidad de husillo: 100 rpm, velocidad de inyección: 25,4 mm/s, tiempo de llenado: 2,1 s y tiempo de enfriamiento: 17,1 s. El tamaño del canal era de 12,7 mm, el grosor de la compuerta de ventilador era de 1,14 mm y la anchura de la compuerta era de 82,6 mm. En todos los casos, se añadió un 2% en peso de un concentrado de lote maestro de color azul en la composición independiente o su compuesto cargado para facilitar la visualización de las marcas atigradas a simple vista. Se prepararon cinco placas por material y condición y se encontró que la reproducibilidad de los resultados era excelente.

El rendimiento de marcado atigrado se define como "excelente" en esta invención en cuanto a tanto la composición independiente como su compuesto cargado (definido anteriormente) como (i) sin marcas atigradas presentes o visibles sobre la placa o (ii) la distancia de aparición de marcas atigradas está más allá de una distancia crítica lejos de la compuerta (por ejemplo, la distancia entre la compuerta y la primera marca atigrada es de aproximadamente el 75% o más de la longitud total de la placa). El rendimiento de marcado atigrado se define como "malo" cuando son visibles marcas atigradas con una distancia de aparición de marcas atigradas desde la compuerta de menos de aproximadamente el 75% de la longitud total de la placa. Se encontró que para una composición de polipropileno de copolímero de impacto composición de MFR > 10 dg/min, una $\tan\delta$ a 0,1 rad/s (180°C) de menos de aproximadamente 5 (composición independiente) daba como resultado un excelente rendimiento de marcado atigrado para tanto la composición independiente como sus compuestos cargados debido a la elasticidad potenciada de la masa fundida. También se estableció una escala de clasificación de marcado atigrado de 5-10 (de peor a mejor) basándose en la observación visual de las placas tal como sigue: 9-10 "excelente" y 5-8 "mala".

La correlación de la distancia de aparición para marcado atigrado sobre las placas moldeadas con la $\tan\delta$ a bajas frecuencias se verificó para tanto compuestos cargados como composiciones independientes tal como se muestra en las figuras 4 y 5, respectivamente. Para compuestos cargados, a medida que la $\tan\delta$ a bajas frecuencias (por ejemplo 0,1-0,4 rad/s) disminuye, la distancia de aparición de marcado atigrado se desplaza lejos de la compuerta (bueno). Puesto que todos los materiales representados en la figura 4 consisten en la composición en la misma formulación de compuesto cargado [es decir, el 68,53% de la composición, el 10% de talco (Cimpack 710C, Rio Tinto), el 21,32% de modificador de impacto (Engage ENR 7467, Dow Chemical Company) y el 0,15% de antioxidante B225] y se producen con las mismas condiciones de prensa extrusora, las diferencias en la distancia de aparición de marcado atigrado de los compuestos cargados refleja diferencias en reología ($\tan\delta$ a bajas frecuencias) de la composición de base. En la figura 4, los puntos de datos correspondientes a una distancia de aparición de 350 mm indican que no se observó marcado atigrado. Estos puntos de datos corresponden a las composiciones de la invención I y III en los compuestos cargados. Merece la pena observar que las composiciones de la invención I y III no mostraban ningún signo de marcado atigrado no sólo en las condiciones de moldeo por inyección especificadas (25,4 mm/s) sino también dentro de un amplio intervalo de condiciones (por ejemplo, se sometieron a prueba velocidades de inyección de 12,7-88,9 mm/s con un intervalo de 12,7 mm/s).

En la figura 5, la correlación de la distancia de aparición de marcas atigradas en función de $\tan\delta$ a 0,1 rad/s (180°C) para la composición independiente se muestra que es direccionalmente similar a la de los compuestos cargados (figura 4). Las composiciones de la invención I y III no muestran ningún signo de marcado atigrado (distancia de aparición indicada como la longitud de la placa, es decir, 350 mm para fines de representación gráfica) a una velocidad de inyección de 25,4 mm/s, pero tampoco se observó marcado atigrado para una amplia gama de velocidades de inyección (12,7-88,9 mm/s).

El porcentaje en peso de fracción XS de la composición de ICP (incluyendo la contribución de tanto copolímero de caucho como la fracción soluble en xileno de la matriz) se determinó según la norma ASTM D5492 utilizando 2 g de composición en 200 ml de xileno. El porcentaje de fracción XIS de la composición se determinó como la diferencia de 100 menos el porcentaje de XS.

Se midió la fracción soluble en xileno precipitada con acetona (XS AP) según el siguiente método: se vierten 300 ml de acetona prefiltrada en un matraz de 1000 ml. Se añadieron 100 ml del filtrado de XS recuperado según la norma ASTM D5492 al matraz que contiene la acetona. Se agitó el matraz vigorosamente durante dos (2) minutos y

posteriormente se permitió que el sistema reposara durante al menos 15 minutos. Se pesa previamente un filtro secado antes de colocarlo en un embudo limpio, y se filtra el precipitado a partir del matraz de 1000 ml de la acetona. Se enjuaga la acetona limpia varias veces para recuperar tanto del polímero como sea posible y eliminar cualquier sileno residual. Entonces se secó el filtro en un horno a 65°C durante una (1) hora bajo un vacío ligero con una purga de N₂. Se retiró posteriormente el filtro a un desecador seco durante 30 minutos antes de volver a pesar. El material depositado sobre el filtro era la fracción XS AP (o porción gomosa o amorfa de la composición de ICP). El porcentaje de fracción XS AP (copolímero amorfo) se calculó tal como sigue:

$$\% \text{ XS AP} = \frac{2A}{S} \times 100$$

S

en donde:

A = peso de material gomoso (amorfo) y filtro menos el peso del filtro.

S = tamaño de muestra (peso en gramos de muestra de partida / composición que se añade originalmente en 200 ml de xileno para la ejecución del fraccionamiento en húmedo según la norma ASTM D5492 para la recuperación de la fracción XS total que incluye la contribución a XS de tanto el copolímero como la matriz).

La I.V. de una especie específica, por ejemplo, las fracciones XS AP y XIS de la composición, se midieron en tetralina a 135°C utilizando un viscosímetro de dilución Desreux-Bischoff (de tipo Ubbelohde) sobre disoluciones con una concentración de 0,7 g/1t (concentración a 23°C).

La velocidad de flujo del fundido (MFR; unidades de g/10 min o dg/min) se midió según la norma ASTM D1238 utilizando una carga de 2,16 kg a 230°C. Se midió el módulo de flexión secante al uno por ciento según la norma ASTM D790 a 23°C. Se midió la resistencia a impactos Izod con muesca a 23°C según la norma ASTM D256. Se determinaron las propiedades de tracción incluyendo el % de deformación en el punto de fluencia y el límite elástico según la norma ASTM D638-08. Se generaron diez (10) réplicas para cada prueba física y se notifican los valores promedio.

Se midieron las propiedades de impacto instrumentado de alta velocidad (IIMP) según la norma ASTM D3763-08, utilizando discos de impacto circulares con un diámetro de 4" y un grosor de 0,125" (se midieron 10 réplicas para cada prueba). Se produjeron los discos por medio de un procedimiento de moldeo por inyección según la norma ASTM D4001. Se utilizó una masa percutora de 22,49 kg. La altura de impacto fue de 0,39 m y la velocidad de impacto fue de 2,76 m/s. Se realizaron mediciones a -20°C utilizando una máquina de resistencia a impactos Ceast.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora en los siguientes ejemplos, tal como se resumen en las tablas y las figuras, a continuación. Se incluyen ejemplos que corroboran la presente invención en las tablas 3-6 y las figuras 1-3 a continuación. Algunas observaciones de los ejemplos dados a conocer incluyen:

La tabla 3 muestra que con una razón de I.V. entre la fase de EPR y la matriz a base de propileno de > 4, el recuento de geles grandes es sorprendentemente bajo (rendimiento de geles "excelente") mientras que el rendimiento de marcado atigrado es simultáneamente excelente ($\delta < 5$ a 0,1 rad/s; 180°C). Tal como se mencionó previamente, la I.V. de la fase de EPR se define en esta invención como la I.V. de la fracción soluble en xileno precipitada a partir de acetona. Se realiza una aproximación a la I.V. de la fase a base de propileno (matriz) en la presente memoria como la I.V. de la porción XIS de la composición que se verificó experimentalmente. Una MFR de la composición dada, la $\tan\delta$ a baja frecuencia (0,1 rad/s, 180°C) es un reflejo de una combinación de diversas características moleculares de la composición (por ejemplo, el % de contenido del copolímero de caucho, la razón de I.V. entre las fases de EPR y HPP, la incorporación y composición de comonomeros en la fase de caucho, el MW de las fases de matriz y caucho, MWD de las fases de matriz y caucho, etc.).

En las tablas 4-5, se observa que en las mismas condiciones de la prensa extrusora, tipo de husillo y medios de filtro, las composiciones de la invención presentan un recuento significativamente reducido de geles grandes (en combinación con un excelente rendimiento de marcado atigrado) en relación con composiciones comparativas de razón de I.V. y MFR similares que presentan un excelente rendimiento de marcado atigrado (por ejemplo, las preparadas con el procedimiento de suspensión/disolvente). Las composiciones de la invención muestran sorprendentemente una reducción de geles de tamaño > 500 micrómetros en al menos el 90% (reducción significativa) en relación con composiciones comparativas de similar MFR, razón de I.V. y rendimiento de marcado atigrado ($\tan\delta$ a baja frecuencia similar) preparadas con los procedimientos de suspensión/disolvente. Incluso con la utilización de medios de filtro avanzados (por ejemplo, FMF), las composiciones de la invención presentan sorprendentemente un recuento significativamente menor de geles grandes en relación con composiciones comparativas (tabla 4).

La tabla 6 muestra que las composiciones de la invención presentan propiedades mecánicas comparables o mejoradas en compuestos cargados en relación con las composiciones comparativas que presentan un excelente rendimiento de marcado atigrado y alto recuento de geles (por ejemplo, composiciones preparadas con el procedimiento de suspensión/disolvente).

Las figuras 1-3 demuestran ejemplos de curvas de flujo de reología dinámica de composiciones de la invención en relación con composiciones convencionales (comparativas). Se observa que a una curva de flujo de viscosidad similar, las composiciones de la invención presentan una elasticidad en estado fundido similar o mejorada en relación con las composiciones convencionales, dando como resultado un excelente rendimiento de marcado atigrado. El máximo en tan delta a bajas frecuencias es un buen indicador de la respuesta elástica (asociada con las especies de alto MW) que estabiliza el frente de flujo en el molde, retrasando la aparición de marcado atigrado.

Tabla 3: Sumario de composiciones comparativas y de la invención a modo de ejemplo

Composición	Estado	Procedimiento en el reactor	MFR (dg/min)	I.V. (XS AP) / I.V. (XIS)	Tan Delta @ 0,4 rad/s, 180°C	Tan Delta @ 0,1 rad/s, 180°C	Rendimiento de marcado atigrado	Recuento de geles grandes
I	De la invención	En masa/gas	139	7,9	3,1	1,5	Excelente	Excelente
II	Comparativa	Suspensión/disolvente	116	7,3	2,8	1,3	Excelente	Malo
III	De la invención	En masa/gas	16	4,8	3,4	3,0	Excelente	Excelente
IV	Comparativa	Suspensión/disolvente	17	4,4	3,7	3,1	Excelente	Malo
V	Comparativa	En masa/gas	16	1,9	5,7	11,0	Malo	Excelente
VI	De la invención	En masa/gas	97	5,5	4,2	2,4	Excelente	Excelente
VII	Comparativa	En masa/gas	95	2,7	18	39,7	Malo	Excelente

en donde

la razón I.V. (XS AP) / I.V. (XIS) se aproxima a la razón de viscosidad entre las fases de caucho y matriz de HPP de la composición, y los geles grandes se definen como partículas de tamaño mayor de aproximadamente 500 micrómetros.

Todos los datos de la tabla 1 corresponden a muestras preparadas con una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm utilizando un tamiz de 60 mesh. Se encontró que el efecto del tamaño de malla sobre los parámetros reológicos era insignificante.

Tabla 4: Recuento de geles (> 500 micrómetros) y partículas totales (~1-1700 micrómetros) (por 1 m² de película colada) de composiciones comparativas y de la invención combinadas en una prensa extrusora de doble husillo de 30 mm. Todas las muestras se combinaron en las mismas condiciones de prensa extrusora (ver la tabla 1). Clasificación de marcado atigrado: 5-10 (de peor a mejor), 9-10: "excelente", 5-8: "malo" (inaceptable).

Composición	Estado	Tamaño de malla	Geles (> 500 micrómetros) / m ² de película	Clasificación de marcado atigrado
I	De la invención	60	257	10
VI	De la invención	60	153	9
II	Comparativa	60	2606	10
VII	Comparativa	60	3	6
I	De la invención	200	38	10
II	Comparativa	200	721	10
I	De la invención	75 AL3 FMF	21	10
II	Comparativa	75 AL3 FMF	306	10
III	De la invención	60	101	10
IV	Comparativa	60	1406	10
V	Comparativa	60	2	5
III	De la invención	200	15	10
IV	Comparativa	200	366	10

Composición	Estado	Tamaño de malla	Geles (> 500 micrómetros) / m ² de película	Clasificación de marcado atigrado
III	De la invención	75 AL3 FMF	11	10
IV	Comparativa	75 AL3 FMF	96	10

Tabla 5: Comparación de recuento de geles (> 500 micrómetros) y partículas totales (~1-1700 micrómetros) (por 1 m² de película colada) de composiciones comparativas y de la invención combinadas en una prensa extrusora de un solo husillo de 38 mm. Todas las muestras se combinaron en las mismas condiciones de prensa extrusora (ver la tabla 2). Clasificación de marcado atigrado: 5-10 (de peor a mejor), 9-10: "excelente", 5-8: "malo" (inaceptable).

Composición	Estado	Tamaño de malla	Geles (> 500 micrómetros) / m ² de película	Clasificación de marcado atigrado
I	De la invención	60	313	10
II	Comparativa	60	1634	10
I	De la invención	200	102	10
II	Comparativa	200	326	10
III	De la invención	60	139	10
IV	Comparativa	60	1141	10
III	De la invención	200	26	10
IV	Comparativa	200	249	10

Tabla 6: Resumen de propiedades mecánicas de composiciones de la invención frente a comparativas en compuestos cargados. La formulación en % en peso es: el 68,53% de la composición, el 10% de talco (Cimpack 710C, Rio Tinto), el 21,32% de modificador de impacto (Engage ENR 7467, Dow Chemical Company) y el 0,15% de antioxidante B225

Compo- ción	Estado	MFR (dg/min) de compuesto cargado	Módulo secante al 1 % (psi)	Impacto Izod a 23°C (ft- lb/in)	% de elongación a la rotura	% de deformación elástica	Límite elástico (psi)	Energía total de IIMP a -20°C (ft-lb)	Carga máx. de energía de IIMP a -20°C (ft-lb)
III	De la invención	7,0	177,600	100% NB	237	9,6	3,029	31,1	19,1
IV	Comparativa	7,7	173,200	100% NB	244	9,4	3,011	33,0	20,0
V	Comparativa	8,6	175,800	100% NB	221	9,4	3,048	31,9	19,2
VI	De la invención	46	186,900	2,0	33	4,9	2,888	14,3	14,0
VII	Comparativa	43	172,500	1,9	27	4,3	2,606	11,2	11,1

Pueden utilizarse combinaciones heterofásicas basadas en reactor así como en prensa extrusora de una matriz a base de propileno con un modificador de impacto (caucho) de propileno/etileno u otro propileno/alfa-olefina. También pueden utilizarse prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo. Aunque un tamiz de alambre de malla relativamente gruesa (por ejemplo, 60 mesh) es suficiente y en la mayoría de los casos preferible, pueden utilizarse también tamices de alambre de malla más fina o más medios de tamiz avanzados [por ejemplo, fieltro de fibra de metal (FMF)], tal como se describe en el documento US 20080268244 A1.

En una forma de realización preferida, la composición de la presente invención comprende una combinación de excelentes atributos de rendimiento del producto incluyendo rendimiento de marcado atigrado, bajo recuento de geles, fluidez en el molde y propiedades mecánicas (o bien en composición independiente o bien compuestos cargados) a pesar de la existencia de una alta razón de viscosidad entre las fases de caucho y matriz.

La utilización de un tamiz de alambre de malla gruesa (por ejemplo, tamiz de alambre de 60 mesh), mientras que todavía logra un bajo recuento de geles en o bien un solo husillo o bien doble husillo, presenta grandes ventajas de procesamiento (por ejemplo, velocidades de producción más altas, menor frecuencia de cambio de medios de filtro, presiones de la boquilla más bajas, etc.). Bajos niveles de contenido en compuestos orgánicos volátiles, inherentes a la composición de la invención, son también altamente ventajosos en diferentes aplicaciones de piezas moldeadas.

La combinación de excelente rendimiento de marcado atigrado y bajo recuento de geles, a pesar de la alta razón de viscosidad entre las fases de EPR y HPP de la composición, conjuntamente con el procedimiento en masa/fase gaseosa de la presente invención y la utilización de un tamiz de malla bastante gruesa (por ejemplo, 60 mesh), es inesperada y ventajosa.

5

La retención o mejora de las propiedades mecánicas en composiciones independientes o sus compuestos cargados en relación con composiciones convencionales que presentan excelente rendimiento atigrado y alto recuento de geles (por ejemplo, debido a la alta razón de viscosidad) va contra la intuición y es sorprendente. Los bajos niveles de compuestos volátiles conjuntamente con el conjunto único anterior de atributos de rendimiento del producto son inesperados.

10

Se prefiere una combinación heterofásica en reactor en relación con una combinación heterofásica en prensa extrusora debido a los ahorros de costes y la dispersión mejoradas de las diferentes fases de la composición. Una prensa extrusora de doble husillo proporciona preferiblemente el mejor equilibrio de atributos del producto.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno de copolímero de impacto (ICP) que comprende una matriz a base de propileno y una fase de caucho de copolímero de propileno/etileno u otro propileno/alfa-olefina, presentando dicha composición un valor de tangente de pérdida ($\tan\delta$) a una frecuencia de 0,1 rad/s a 180°C de menos de aproximadamente 5,0, produciéndose dicha composición mediante un procedimiento que comprende:

(a) en una primera etapa que comprende por lo menos un reactor de polimerización en masa o en fase gaseosa o combinaciones del mismo, polimerizar propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, en la que se añade opcionalmente una cantidad de un donador externo a la primera etapa, para producir un polímero a base de propileno objetivo,

(b) tras desgasificar, transferir el polímero a base de propileno objetivo de la primera etapa a una segunda etapa que comprende por lo menos un reactor en fase gaseosa, y

(c) polimerizar propileno y etileno u otra alfa-olefina en presencia del polímero a base de propileno objetivo de la primera etapa en la segunda etapa y la presencia de un agente/compuesto orgánico adecuado tal como un inhibidor antiestático o combinaciones de agentes/compuestos orgánicos, para producir un copolímero de caucho de propileno/etileno u otro propileno/alfa-olefina, en la que se añade opcionalmente una cantidad de un donador externo a la segunda etapa,

en la que dicha composición presenta un aspecto externo mejorado manifestado por un rendimiento de marcado atigrado (flujo) aumentado en piezas moldeadas largas, combinado con un bajo recuento de geles y una fluidez en molde aumentada.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que pueden obtenerse unos componentes de la composición a partir de materias primas renovables.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que la razón de $\tan\delta$ a 0,4 rad/s con respecto a $\tan\delta$ a 0,1 rad/s es superior o igual a aproximadamente 1,0.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que el recuento de geles es inferior a aproximadamente 300 para tamices de 60 mesh.

5. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición presenta una velocidad de flujo de fundido superior a aproximadamente 10 y una $\tan\delta$ a 0,1 rad/s (180°C) de menos de aproximadamente 5,0.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que la matriz y la fase de caucho son unimodales.

7. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición presenta la forma de un gránulo, que incluye opcionalmente antioxidantes, agentes de nucleación, eliminadores de ácido, modificadores de caucho o polietileno, o en la que la composición presenta la forma de un artículo moldeado.

8. Formulación de compuesto cargado que incluye una composición de polipropileno de copolímero de impacto (ICP) que comprende una matriz a base de propileno y una fase de caucho de copolímero de propileno/etileno u otro propileno/alfa-olefina, presentando dicha composición un valor de tangente de pérdida ($\tan\delta$) a una frecuencia de 0,1 rad/s a 180°C de menos de aproximadamente 5,0, produciéndose dicha composición mediante un procedimiento que comprende:

(a) en una primera etapa que comprende por lo menos un reactor de polimerización en masa o en fase gaseosa o combinaciones del mismo, polimerizar propileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, en la que se añade opcionalmente una cantidad de un donador externo a la primera etapa, para producir un polímero a base de propileno objetivo,

(b) tras desgasificar, transferir el polímero a base de propileno objetivo de la primera etapa a una segunda etapa que comprende por lo menos un reactor en fase gaseosa, y

(c) polimerizar propileno y etileno u otra alfa-olefina en presencia del polímero a base de propileno objetivo de la primera etapa en la segunda etapa y la presencia de un agente/compuesto orgánico adecuado tal como un inhibidor antiestático o combinaciones de agentes/compuestos orgánicos, para producir un copolímero de caucho de propileno/etileno u otro propileno/alfa-olefina, en la que se añade opcionalmente una cantidad de un donador externo a la segunda etapa,

en la que dicha composición presenta un aspecto externo mejorado manifestado por un rendimiento de marcado atigrado (flujo) aumentado en piezas moldeadas largas, combinado con un bajo recuento de geles y una fluidez en molde aumentada.

9. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, en la que pueden obtenerse componentes de la composición a partir de materias primas renovables.
- 5 10. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, en la que la razón de $\tan\delta$ a 0,4 rad/s con respecto a $\tan\delta$ a 0,1 rad/s es superior o igual a aproximadamente 1,0.
11. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, en la que el recuento de geles es inferior a aproximadamente 300 para tamices de 60 mesh.
- 10 12. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, en la que la composición presenta una velocidad de flujo de fundido superior a aproximadamente 10 y $\tan\delta$ a 0,1 rad/s (180°C) de menos de aproximadamente 5,0.
13. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, en la que la matriz y la fase de caucho son unimodales.
- 15 14. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, que comprende además una carga y un modificador de impacto elastomérico externo, en la que preferentemente, la carga es talco.
- 20 15. Formulación de compuesto cargado según la reivindicación 8, en la que la composición presenta la forma de un gránulo, que incluye opcionalmente antioxidantes, agentes de nucleación, eliminadores de ácido, modificadores de caucho o polietileno, o en la que la composición presenta la forma de un artículo moldeado.

Figura 1

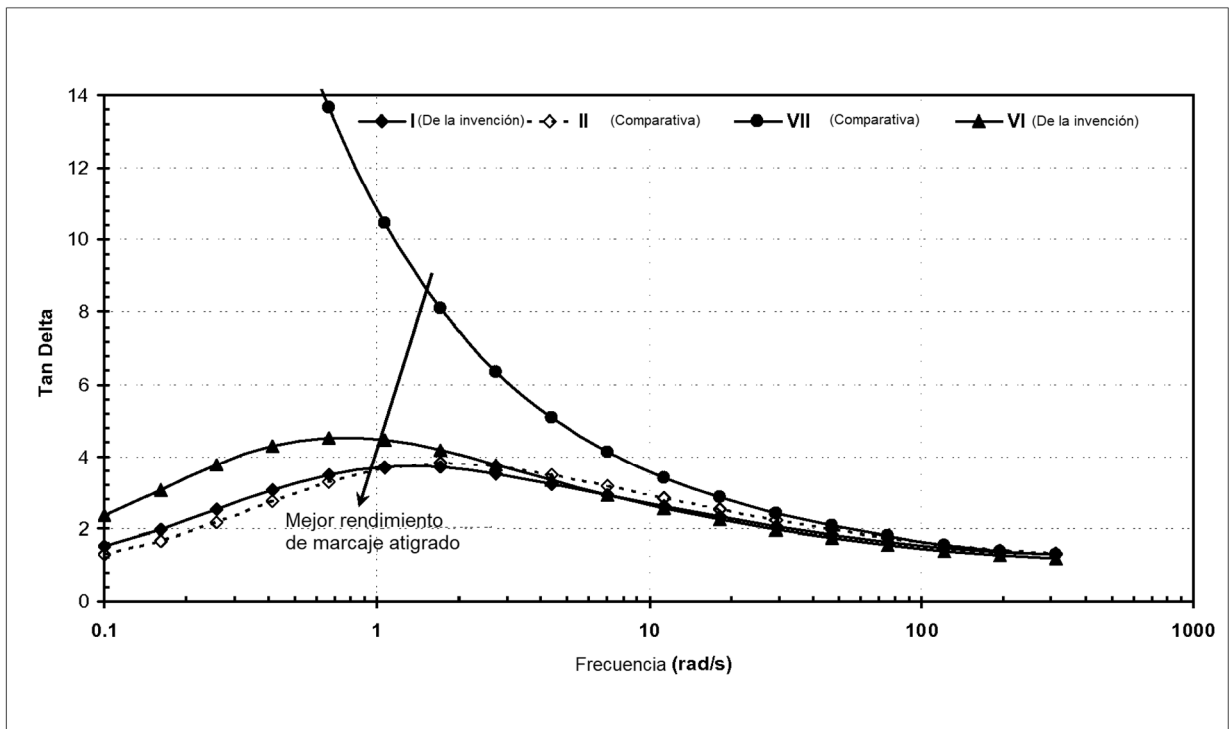


Figura 2

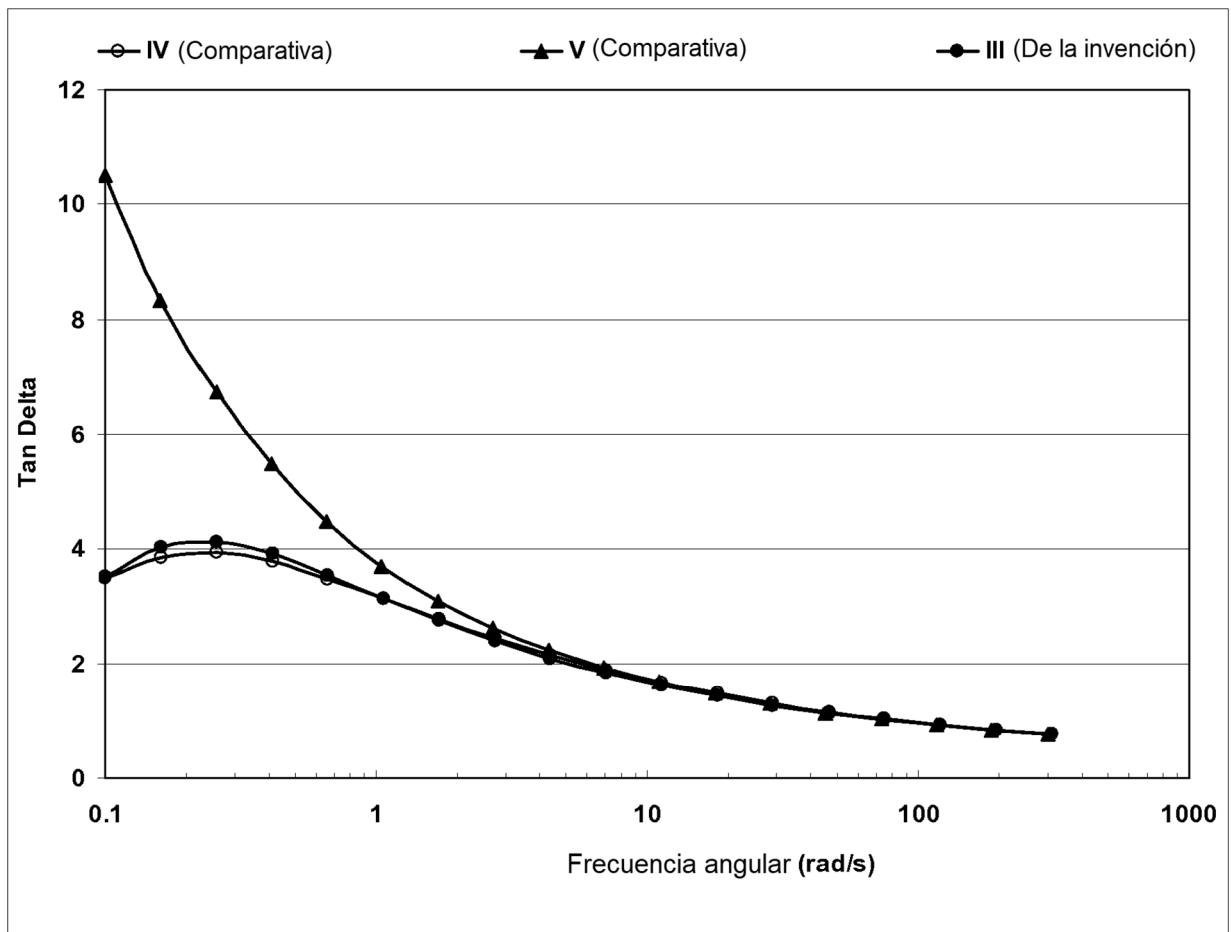


Figura 3

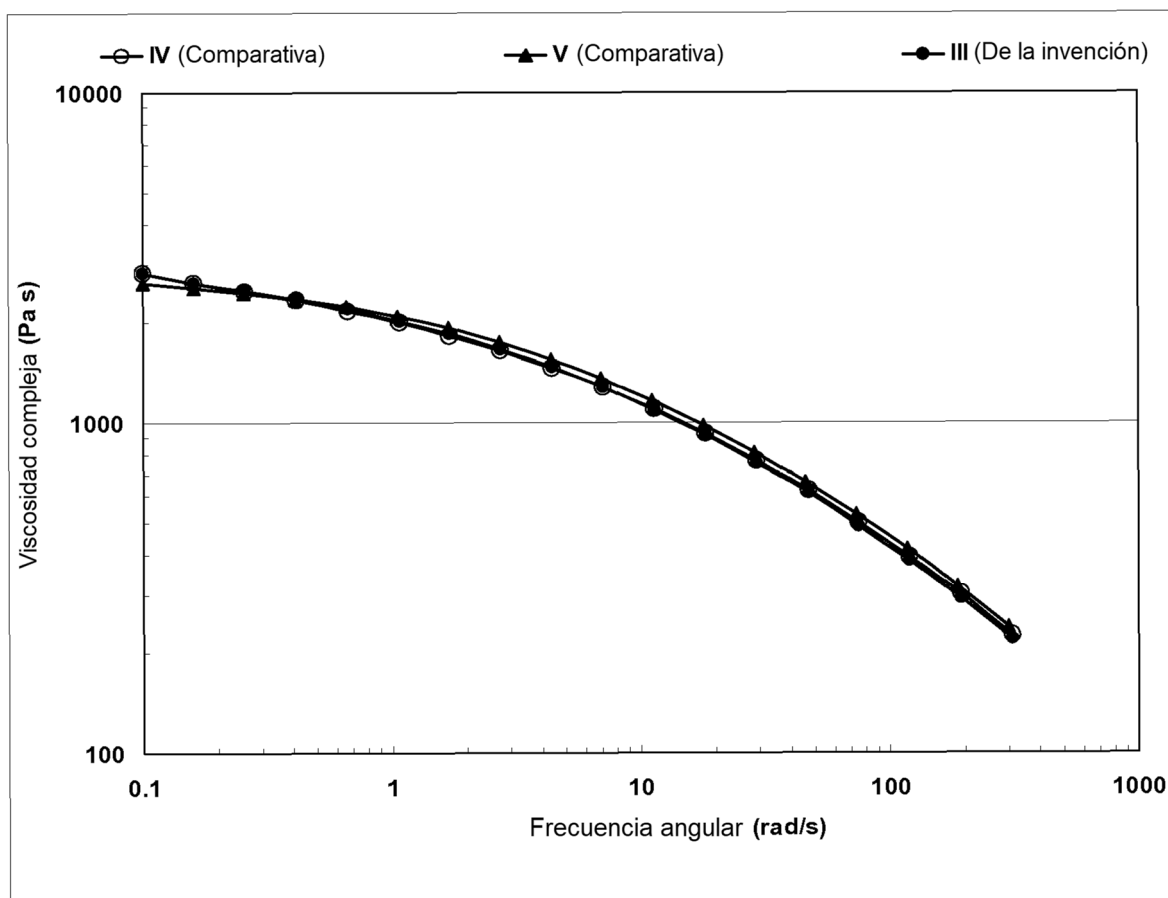


Figura 4

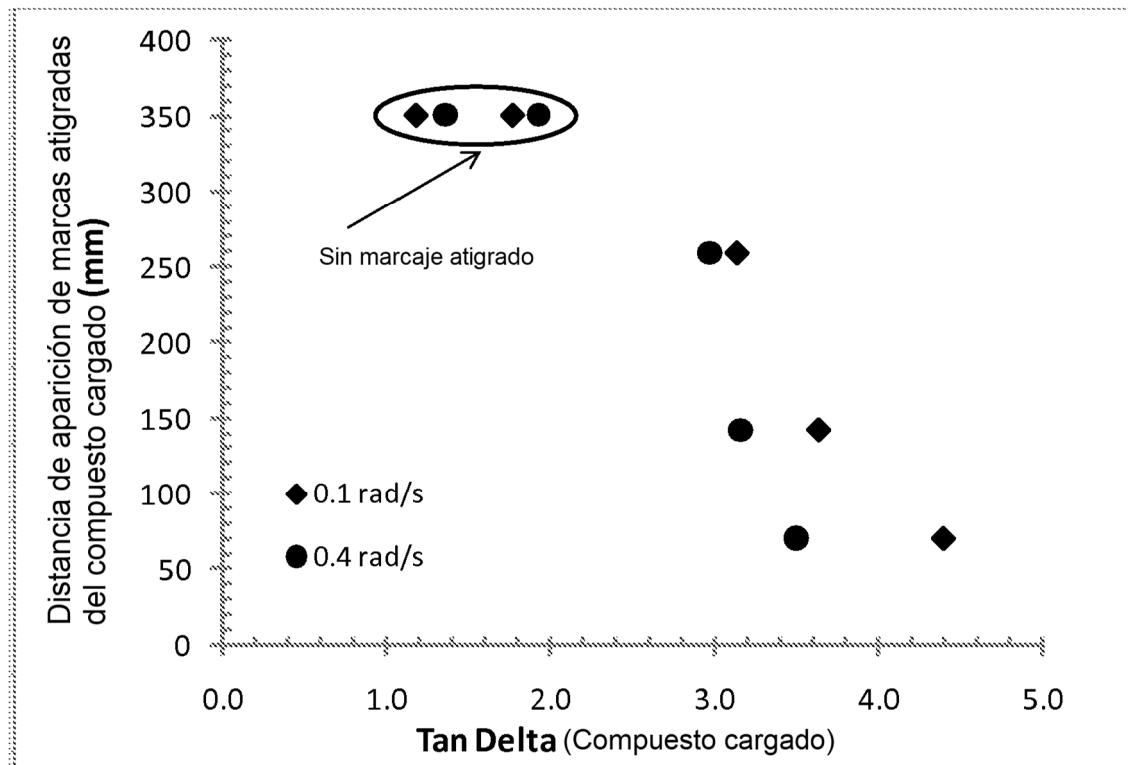


Figura 5

