

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 606**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)
B29C 49/04 (2006.01)
B29L 31/00 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
B65D 1/02 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2010** **E 10160474 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 2386604**

54 Título: **Botellas de polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERNREITNER, KLAUS y
DOSHEV, PETAR

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 710 606 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

Botellas de polipropileno

La presente invención se refiere a una nueva composición de polipropileno adecuada para la preparación de artículos, como botellas, así como a artículos, es decir, botellas, hechas de la nueva composición de polipropileno.

5 Es bien sabido en el campo de los polímeros que las diferentes aplicaciones requieren polímeros específicamente diseñados para lograr las propiedades individuales más exigentes. Por ejemplo, un polímero usado para moldeo por inyección debe tener necesariamente otras propiedades diferentes a las de un polímero usado para moldeo por soplado.

10 El proceso de moldeo por extrusión-soplado, por ejemplo, es un proceso muy especial que permite de una manera flexible y económica la preparación de diferentes tipos de botellas con respecto al tamaño y la forma. El principal inconveniente de este proceso es que la etapa de solidificación es muy especial en comparación con el moldeo por inyección normal.

15 En el proceso de moldeo por extrusión-soplado (EBM), en primer lugar se extruye al aire una masa fundida polimérica a través de una matriz tubular, formando un tubo polimérico, y posteriormente dicho tubo polimérico (denominado normalmente "parisón" en este campo técnico) se sopla hasta que el exterior del tubo alcanza los límites del molde. La cubrición total de la pared del molde con el tubo polimérico soplado resulta bastante dificultosa en comparación con el moldeo por inyección puesto que el aire entre el tubo polimérico y el molde se debe eliminar totalmente, lo cual constituye una etapa exigente del proceso. Además, el interior del tubo polimérico no está en contacto con el molde y, por ello, solamente existe una pequeña posibilidad de influir en la estructura superficial interna del tubo. Como consecuencia de esto, los artículos moldeados por extrusión-soplado, tales como las botellas, presentan normalmente propiedades ópticas inferiores en comparación con cualquier artículo moldeado por inyección. Por ejemplo, normalmente la propiedad superficial en el interior y/o el exterior de las botellas sopladas con extrusión no es uniforme (líneas de flujo, fractura de la masa fundida) lo cual da como resultado un brillo y una transparencia totales menores en comparación con botellas moldeadas por inyección o artículos moldeados por inyección y estirado-soplado (ISBM). Se puede lograr una cierta mejora de la transparencia al reducir la viscosidad del polímero, pero este concepto tiene algunas limitaciones y normalmente se aplica a botellas relativamente pequeñas. Por consiguiente, las botellas más grandes (volumen de 11 o más) preferiblemente no se pueden producir con polipropileno en el que se ha reducido la viscosidad en un proceso de moldeo por extrusión-soplado.

20 Además del brillo, el impacto también es muy importante para el rendimiento de una botella. Un mayor impacto reduce el riesgo de daños durante el transporte de una botella y también es importante para la manipulación. El impacto de las botellas se refleja en el llamado ensayo de caída.

También se requiere un buen rendimiento en cuanto a rigidez. Sin embargo, normalmente los materiales con una rigidez superior sufren una pérdida de impacto.

35 El documento WO 2006/061109 A1 divulga mezclas de polímeros de propileno que son adecuadas para aplicaciones de termoformado y extrusión-soplado, ya que tienen un excelente equilibrio entre la rigidez y la resistencia al impacto, especialmente a bajas temperaturas, excelente transparencia y brillo. Las mezclas de polímeros de propileno comprenden 70-92 % en peso de un homopolímero de propileno que tiene un MFR_A (230 °C, 2,16 kg) de 1-5 g/10 min, 5-15 % en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca IV de 1,0-2,5 dl/g y un contenido de propileno de al menos 55 % en peso, en el que una mezcla del homopolímero de propileno y el copolímero de etileno-propileno elastomérico tiene un MFR_{A+B} (230 °C, 2,16 kg) de 1-5 g/10 min, 3-15 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad con un contenido de etileno de al menos 85 % en moles y una densidad de 0,914-0,924 g/cm³ y que tiene un MFR_C (190 °C, 2,16 kg) de 0,3-5 g/10 min, y un agente α -nucleante, en el que el MFR_{A+B} es más alto que el MFR_C.

45 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno que permita, entre otras cosas, la preparación de botellas mediante un proceso de moldeo por extrusión-soplado, en el que las botellas se caracterizan por un alto brillo, alto impacto y, opcionalmente, buen comportamiento de rigidez. Además, la capacidad de procesamiento del polipropileno debe mejorarse en comparación con los polipropilenos estándar conocidos.

50 El hallazgo de la presente invención es que un polipropileno aleatorio debe combinarse con un polipropileno ramificado, como un polipropileno en forma de Y/H, es decir, un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) y un agente α -nucleante.

Por consiguiente, la presente invención se refiere en un primer aspecto a una composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 2,0 g/10 min,

ES 2 710 606 T3

comprendiendo dicha composición de polipropileno un copolímero de propileno (C-PP), un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) y un agente α -nucleante (N), en el que el copolímero de propileno (C-PP)

- 5 (a) tiene un contenido de comonomero igual o inferior a 7,0 % en peso, los comonomeros son etileno y/o al menos una α -olefina C_4 a C_{12} ,
(b) comprende dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B), en el que el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) está en el intervalo de 1, a 4,5 % en peso y el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B), y en la que el polipropileno de alta
10 resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' inferior a 1,0.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con el primer aspecto cumple la ecuación (I)

$$R + 4,96 \times C \leq 95,66 \quad (I)$$

en la que

- 15 R es la aleatoriedad [%] medida por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y
C es el contenido de comonomero [% en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez en estado fundido MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 2,0 g/10 min, comprendiendo dicha composición de polipropileno un copolímero de propileno (C-PP), un polipropileno de alta
20 resistencia en estado fundido (HMS-PP) y un agente α -nucleante (N), en la que el copolímero de propileno (C-PP)

- (a) tiene un contenido de comonomero igual o inferior a 7,0 % en peso, los comonomeros son etileno y/o al menos una α -olefina C_4 a C_{12} ,
y
25 (b) cumple la ecuación (I)

$$R + 4,96 \times C \leq 95,66 \quad (I)$$

en la que

- 30 R es la aleatoriedad [%] medida por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y
C es el contenido de comonomero [% en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y
en la que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' inferior a 1,0.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con el segundo aspecto comprende dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B), en el que el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) está en el intervalo de 1,0 a 4,5 % en peso y el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B).
35

La composición de polipropileno según el primer o segundo aspecto comprende preferiblemente como componentes poliméricos solo el copolímero de propileno (C-PP) y el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) como se define anteriormente y con más detalle a continuación.
40

Se ha descubierto sorprendentemente que una composición de polipropileno de este tipo tiene propiedades superiores en comparación con las composiciones de polipropileno conocidas, en particular las que se usan normalmente para los procesos de moldeo extrusión-soplado. La composición de polipropileno de la presente invención permite, en particular, producir botellas sopladas por extrusión con alto brillo, impacto excepcional según el ensayo de caída y buena rigidez. También se mejora la capacidad de procesamiento debido al mayor índice de fluidez en vista de los ejemplos comparativos (ver parte experimental).
45

A continuación se describe la presente invención con más detalle. Por lo tanto, las realizaciones preferidas descritas a continuación se refieren al primer y segundo aspecto como se definió anteriormente.

Un requisito esencial de la composición de polipropileno de la invención es su mayor índice de fluidez en estado fundido. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular promedio. Esto se debe al hecho de que las moléculas largas hacen que el material tenga una menor tendencia al flujo que las moléculas cortas. Un aumento en el peso molecular significa una disminución en el valor MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una matriz definida en condiciones de temperatura y presión específicas y la medida de viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero está influenciada principalmente por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) se denota como MFR₂ (230 °C). Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno de la invención tenga un MFR₂ (230 °C) de al menos 2,0 g/10 min, más preferiblemente de al menos 2,2 g/10 min. Por consiguiente, se observa en particular que la composición de polipropileno de la invención tiene un MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 2,0 a 6,0 g/10 min, más preferiblemente de 2,1 a 4,5 g/10 min, aún más preferiblemente de 2,2 a 3,8 g/10 min.

Además, como se indicó anteriormente, la nueva composición de polipropileno debe comprender un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Tales tipos de polímeros mejoran la resistencia en estado fundido de la composición de polipropileno. Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno se caracterice además por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{\max} según lo determinado en Rheotens a 200 °C de al menos 7,0 cN y una velocidad de estirado v_{\max} de al menos 180 mm/s, más preferiblemente por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{\max} de al menos 7,5 cN y una velocidad de estirado v_{\max} de al menos 185 mm/s.

Además, la composición de polipropileno puede definirse adicionalmente por el contenido de gel. El contenido de gel es un buen indicador de la modificación química de la composición de polipropileno o sus componentes. Por consiguiente, la presente invención se caracteriza por un contenido de gel relativamente moderado, es decir, de no más de 1,00 % en peso, aún más preferido de no más de 0,80 % en peso, aún más preferido de no más de 0,50 % en peso determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (xileno, fracción insoluble en caliente, XHI). Por otro lado, la composición de polipropileno debe comprender una cierta cantidad de polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Por consiguiente, la cantidad de contenido de gel en la composición de polipropileno es preferiblemente más del 0,15 % en peso, más preferiblemente de al menos 0,27 % en peso. Por lo tanto, un intervalo preferido para el contenido de gel de la composición de polipropileno es de 0,05 a 0,90 % en peso, como de 0,15 a 0,90 % en peso, más preferido de 0,26 a 0,8 % en peso.

Además, se observa que la presente composición de polipropileno tiene preferiblemente una fracción soluble en frío de xileno (XCS) de no más del 15,0 % en peso, más preferiblemente de no más del 14,0 % en peso, aún más preferiblemente de no más del 12,0 % en peso, como no más de 11,5 % en peso.

Además, la composición de polipropileno puede especificarse por la cantidad de unidades de comonomero distintas de propileno dentro de la composición de polipropileno. En consecuencia, se observa que la cantidad de unidades derivadas de las α -olefinas C₂ a C₁₂ distintas del propileno no son más del 7,0 % en peso, preferiblemente no más del 6,0 % en peso, como no más del 5,5 % en peso, en la composición de polipropileno.

A continuación, la presente composición de polipropileno se define adicionalmente por los componentes poliméricos dentro de la composición.

El copolímero de propileno (C-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina C₂ a C₁₂, preferiblemente al menos otra α -olefina C₂ a C₁₀. Por consiguiente, el copolímero de propileno (C-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno α -olefina C₄, α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉ y α -olefina C₁₀. Más preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en el que se prefieren etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En particular, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) consista en unidades derivadas de propileno y etileno. La cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C₂ a C₁₂ distintas del propileno en el copolímero de propileno (C-PP) son iguales o inferiores al 7,0 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 7,0 % en peso, más preferiblemente de 1,5 a 6,0 % en peso, aún más preferiblemente de 2,0 a 5,5 % en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) es un copolímero de propileno aleatorio. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; recomendaciones de la IUPAC de 1996). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (C-PP) tenga una aleatoriedad de al menos el 40 %, más preferiblemente de al menos el 50 %, aún más preferiblemente al menos el 55 %, incluso más preferiblemente de al menos el 60 %, y aún más preferiblemente de al menos el 65 %.

Aún más preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) cumple la ecuación (I), incluso más preferiblemente cumple la ecuación (Ia), y todavía más preferiblemente cumple la ecuación (Ib),

$$R + 4,96 \times C \leq 95,66 \quad (I)$$

$$R + 4,30 \times C \leq 94,66 \quad (Ia)$$

$$R + 4,30 \times C \leq 93,66 \quad (Ib)$$

en la que

- 5 R es la aleatoriedad [%] medida por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y
C es el contenido de comonomero [% en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

10 Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) es isotáctico. Por consiguiente, se observa que el copolímero de propileno (C-PP) tiene una concentración de tríada isotáctica bastante alta, es decir, mayor que 90 %, más preferiblemente mayor que 92 %, aún más preferiblemente mayor que 93 % y aún más preferiblemente mayor que 95 %, como mayor que 97 %.

15 Además, se observa que el contenido soluble en xileno del copolímero de propileno (C-PP) es bastante bajo. Por consiguiente, el copolímero de propileno (C-PP) tiene preferiblemente una fracción soluble en frío de xileno (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 6427 (23 °C) de no más del 15,0 % en peso, más preferiblemente de no más del 13,0 % en peso, aún más preferiblemente de no más del 12,0 % en peso, como no más del 11,5 % en peso. Por lo tanto, un intervalo preferido es de 1,0 a 15,0 % en peso, más preferido de 1,0 a 13,0 % en peso, aún más preferido de 1,2 a 11,0 % en peso.

Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) es multimodal, como bimodal en vista de la distribución del peso molecular y/o la distribución del contenido de comonomero, siendo esta última especialmente preferida.

20 La expresión "multimodal" o "bimodal" usada en la presente memoria se refiere a la modalidad del polímero, es decir,

- la forma de su curva de distribución de peso molecular, que es la gráfica de la fracción de peso molecular en función de su peso molecular, o más preferiblemente
 - la forma de su curva de distribución de contenido de comonomero, que es la gráfica del contenido de comonomero en función del peso molecular de las fracciones de polímero.
- 25

Como se explicará más adelante, las fracciones de polímero del copolímero de propileno (C-PP) se pueden producir en un proceso de etapa secuencial, usando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenido de comonomero.

30 Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonomero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenido de comonomero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos se pueden ampliar claramente cuando se comparan con curvas para las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se llama bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

35 Por consiguiente, el copolímero de propileno (C-PP) puede ser multimodal, como bimodal, en vista del contenido de comonomero y/o el peso molecular. En particular, se observa que el copolímero de propileno (C-PP) es multimodal, como bimodal, en vista del contenido de comonomero.

40 Además, en caso de que el copolímero de propileno (C-PP) sea multimodal, como bimodal, en particular multimodal, como bimodal, en vista del contenido de comonomero, se observa que las fracciones individuales están presentes en cantidades que influyen en las propiedades del material. Por consiguiente, se observa que cada una de estas fracciones está al menos presente en una cantidad de 10 % en peso basada en el copolímero de propileno (C-PP). Por consiguiente, en el caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonomero, la división de las dos fracciones es preferiblemente de 40:60 a 60:40.

45 Así, en una realización preferida, el copolímero de propileno (C-PP) comprende al menos, preferiblemente consiste en dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) que difieren en su contenido de comonomero, como el contenido de etileno (preferiblemente como el único comonomero en el copolímero de propileno (C-PP)), en el que la primera fracción de copolímero de propileno (A) está presente del 40 al 60 % en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (B) del 60 al 40 % en peso (40:60 a 60:40). Por consiguiente, ambas fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) comprenden, preferiblemente consisten en, unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina C_2 a C_{12} , preferiblemente al menos otra α -olefina C_2 a C_{10} . Por consiguiente, las dos fracciones

50

de copolímero de propileno (A) y (B) comprenden, preferiblemente consisten en, unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, α -olefina C₄, α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉ y α -olefina C₁₀. Más preferiblemente, las dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) comprenden, preferiblemente consisten en unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en el que se prefieren etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En particular, se prefiere que las dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) consistan en unidades derivadas de propileno y etileno. Se prefiere especialmente que los comonómeros dentro de las dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) sean iguales. Por consiguiente, en una realización específica, el copolímero de propileno (C-PP) comprende, preferiblemente consiste en, las dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B), en el que las dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) tienen los mismos comonómeros como etileno, es decir, las fracciones de copolímero de propileno (A) y (B) consisten en unidades derivadas de propileno y etileno solamente.

Como se indicó anteriormente, ambas fracciones (A) y (B) son copolímeros de propileno. Preferiblemente, el contenido de comonómero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) está en el intervalo de 1, a 4,5 % en peso, más preferiblemente está en el intervalo de 1,5 a 3,5 % en peso, como 1,8 a 3,2 % en peso.

Además, se observa que adicional o alternativamente a los requisitos del párrafo anterior, el contenido de comonómero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B). Por lo tanto, se observa especialmente que el contenido de comonómero, al igual que el contenido de etileno, de la segunda fracción de copolímero de propileno (B) es al menos 1,0 % en peso, más preferiblemente al menos 1,5 % en peso, aún más preferiblemente al menos 2,0 % en peso, mayor que el contenido de comonómero, como el contenido de etileno, de la primera fracción de copolímero de propileno (A). Por otro lado, la diferencia en el contenido de comonómero entre las dos fracciones no debe ser demasiado alta, es decir, no mayor del 6,0 % en peso, preferiblemente no mayor del 5,0 % en peso, más preferiblemente no mayor del 4,7 % en peso, para evitar las tendencias de separación. Por lo tanto, se observa que el contenido de comonómero, como el contenido de etileno, de la segunda fracción de copolímero de propileno (B) es preferiblemente de 1,0 a 7,0 % en peso, más preferiblemente de 1,2 a 7,0 % en peso más alto que el contenido de comonómero, como contenido de etileno de la primera fracción de copolímero de propileno (A). Por consiguiente, se prefiere que la segunda fracción de copolímero de propileno (B) tenga un contenido de comonómero, como el contenido de etileno, de al menos 3,0 % en peso, más preferiblemente de al menos 4,0 % en peso, como al menos 5,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 10,0 % en peso, como de 3,0 a 9,0 % en peso, aún más preferiblemente en el intervalo de 4,0 a 8,5 % en peso.

Además, se observa que el copolímero de propileno (C-PP) tiene una temperatura de cristalización T_c bastante alta medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de al menos 110 °C, incluso más preferiblemente de al menos 115 °C. Preferiblemente, esta temperatura de cristalización T_c se mide antes de la degradación de la composición de polipropileno y, por lo tanto, antes de la degradación del copolímero de propileno (C-PP). Preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) es α -nucleado, es decir, comprende el agente α -nucleante(N) como se define en detalle a continuación.

Como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno de la invención debe comprender al menos, como componentes poliméricos, un copolímero de propileno (C-PP) y un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Los dos componentes deben elegirse de tal manera que, en particular, se alcance el MFR₂ requerido (230 °C) de al menos 2,0 g/10 min para la composición final de polipropileno. En principio, son posibles tres opciones para lograr el índice de fluidez bastante alto deseado para la composición final. Primero se usa un copolímero de propileno (C-PP) con un MFR₂ (230 °C) similar al del producto final y lo mezcla con el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Una vía alternativa es seleccionar un copolímero de propileno (C-PP) que tenga un MFR₂ (230 °C) significativamente más bajo en comparación con el producto final, degradando dicho copolímero de propileno (C-PP), es decir, reduciendo la viscosidad de dicho copolímero de propileno (C-PP), y posteriormente mezclándolo con el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Una opción adicional es utilizar una mezcla de un copolímero de propileno (C-PP) y el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) (opcionalmente con el agente de α -nucleante (N)), en el que dicho copolímero de propileno (C-PP) tiene un MFR₂ (230 °C) significativamente menor en comparación con el producto final. En dicha mezcla se reduce la viscosidad usando peróxido hasta el MFR₂ (230 °C) requerido de al menos 2,0 g/10 min para la composición final de polipropileno. La última opción es la más preferida.

En consecuencia, considerando las diferentes opciones para crear una composición de polipropileno con un MFR₂ (230 °C) de al menos 2,0 g/10min, el copolímero de propileno (C-PP) dentro de la composición de polipropileno tiene preferiblemente un MFR₂ (230 °C) de no más de 4,5 g/10 min. Más preferiblemente, el copolímero de propileno (C-PP) dentro de la composición de polipropileno tiene un MFR₂ (230 °C) de no más de 3,0 g/10min. Por consiguiente, se observa en particular que el copolímero de propileno (C-PP) dentro de la composición de polipropileno tiene un MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 2,0 a 4,5 g/10 min, más preferiblemente de 2,1 a 3,8 g/10 min, aún más preferiblemente de 2,2 a 3,5 g/10 min.

- En caso de que la composición de polipropileno inventiva se obtenga reduciendo la viscosidad del copolímero de propileno (C-PP) o reduciendo la viscosidad de la composición de polipropileno, el copolímero de propileno (C-PP) usado tiene un MFR_2 (230 °C) de al menos 0,3 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3,0 g/10 min, y aún más preferiblemente de 1,0 a 2,5 g/10 min, como de 1,3 a 2,0 g/10 min. Preferiblemente, el copolímero de propileno inicialmente utilizado (C-PP) se elige de tal manera que la relación entre la reducción de la viscosidad (MFR_2 (230 °C) final/ MFR_2 (230 °C) inicial) es de 1,3 a 3,0, más preferiblemente de 1,4 a 2,5, en el que " MFR_2 (230 °C) inicial" es el MFR_2 (230 °C) del copolímero de propileno (C-PP) antes de la reducción de la viscosidad y " MFR_2 (230 °C) final" es el MFR_2 (230 °C) del copolímero de propileno (C-PP) después de la reducción de la viscosidad y/o el MFR_2 (230 °C) de la composición de polipropileno después de la reducción de la viscosidad.
- La preparación del copolímero de propileno (C-PP), así como la reducción de la viscosidad, se definirá con más detalle a continuación.

- Como un requisito esencial adicional de la presente invención, debe usarse un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Tales tipos de polímeros se caracterizan por un cierto grado de ramificación. Los posibles polipropilenos de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se denominan polipropilenos Y/H y, por ejemplo, se describen en el documento EP 0 787 750, es decir, son tipos de polipropileno de ramificación simple (polipropilenos Y que tienen una estructura principal con una sola cadena lateral larga y una arquitectura que se parece a una "Y") y los tipos de polipropileno en los que las cadenas de polímero se acoplan con un grupo puente (una arquitectura que se parece a una "H"). Dichos polipropilenos se caracterizan por una alta resistencia en estado fundido. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' se correlaciona con la cantidad de ramificaciones de un polímero. El índice de ramificación g' se define como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ en el que g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular promedio en peso (dentro de un intervalo de ± 10 %) que el polipropileno ramificado. Por lo tanto, un valor bajo de g' es un indicador de un polímero de alta ramificación. En otras palabras, si el valor de g' disminuye, la ramificación del polipropileno aumenta. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Por lo tanto, el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) será menor que 1,0 preferiblemente igual o menor que 0,9, como menor que 0,8, En otra realización preferida, el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) será preferiblemente menor que 0,7.

- El alto grado de ramificación del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) contribuye también a su resistencia en estado fundido. Por consiguiente, se prefiere que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se caracterice además por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{max} de al menos 10,0 cN y una velocidad de estirado v_{max} de al menos 200 mm/s, más preferiblemente por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{max} de al menos 20,0 cN y una velocidad de estirado v_{max} de al menos 250 mm/s, aún más preferiblemente por un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{max} de al menos 25,0 cN y una velocidad de estirado v_{max} de al menos 250 mm/s.

- Dicho polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se obtiene preferiblemente modificando, es decir, modificando químicamente, un polipropileno. Tal modificación es necesaria para lograr la estructura de ramificación y/o los fenómenos de endurecimiento por deformación del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Tal modificación también influye en el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP). Por consiguiente, se justifica definir el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) más y/o de modo alternativo por su contenido en gel. Por lo tanto, se observa que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se caracteriza por un contenido de gel relativamente moderado, es decir, de no más de 1,00 % en peso, aún más preferido de no más de 0,80 % en peso, incluso aún más preferido de no más de 0,50 % en peso, determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (xileno, fracción insoluble en caliente, XHI). Por otra parte, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) puede mostrar un cierto grado de ramificación y, por lo tanto, una cierta cantidad de contenido de gel, es decir, de al menos 0,15 % en peso, más preferiblemente de al menos 0,27 % en peso. Por lo tanto, un intervalo preferido para el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) es de 0,05 a 0,90 % en peso, más preferido de 0,26 a 0,8 % en peso.

- Adicionalmente, se prefiere que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tenga un MFR_2 (230 °C) en un intervalo de 1,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente de 4,0 a 8,5 g/10 min, aún más preferiblemente de 6,0 a 8,0 g/10 min.

- Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene una densidad de al menos 850 kg/m³, más preferiblemente de al menos 875 kg/m³ y lo más preferiblemente de al menos 900 kg/m³.

Además, preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene una densidad de no más de 950 kg/m³, más preferiblemente de no más de 925 kg/m³ y lo más preferiblemente de no más de 910 kg/m³.

ES 2 710 606 T3

Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene un punto de fusión de al menos 140 °C, más preferiblemente de al menos 150 °C y lo más preferiblemente de al menos 160 °C.

5 Como se indicó anteriormente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) es preferiblemente un polipropileno modificado. Por consiguiente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) puede definirse adicionalmente por la forma obtenida. Por lo tanto, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) es preferiblemente el resultado del tratamiento de un polipropileno (A) no modificado con agentes formadores de radicales que se descomponen térmicamente y/o con radiación ionizante. Sin embargo, en tal caso, existe un alto riesgo de que el polipropileno (A) se degrade, lo que es perjudicial. Por lo tanto, se prefiere que la modificación se realice mediante el uso de monómero o monómeros bifuncionalmente insaturados y/o polímero o polímeros de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturados como unidad o unidades de puente unidas químicamente. Un método adecuado para obtener el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0 787 750, EP 0 879 830 A1 y EP 0 890 612 A2, Por lo tanto, la cantidad de peróxido está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 3,00 % en peso basado en el polipropileno no modificado (A).

15 Por consiguiente, en una realización preferida, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) comprende unidades derivadas de

- (i) propileno y
- (ii) monómero o monómeros bifuncionalmente insaturados y/o polímero o polímeros de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturados.

20 “Bifuncionalmente insaturado o multifuncionalmente insaturado” como se usa anteriormente significa preferiblemente la presencia de dos o más dobles enlaces no aromáticos como, por ejemplo, divinilbenceno o ciclopentadieno o polibutadieno. Solo se utilizan compuestos bifuncionales o multifuncionales que pueden polimerizarse preferiblemente con la ayuda de radicales libres. Los sitios insaturados en los compuestos insaturados bifuncionales o multifuncionales están en su estado químicamente unido, en realidad no “insaturados”, porque cada uno de los enlaces dobles se usa para un enlace covalente con las cadenas poliméricas del polipropileno (A).

La reacción del monómero o monómeros bifuncionalmente insaturados y/o polímero o polímeros de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturados, preferiblemente con un peso molecular promedio en número (M_n) \leq 10.000 g/mol, sintetizados a partir de uno o más monómeros insaturados con la composición polimérica de propileno, se pueden realizar en presencia de un agente formador de radicales libres térmicamente, por ejemplo, un agente formador de radicales libres en descomposición, como un peróxido que se puede descomponer térmicamente y/o radiación ionizante o radiación de microondas.

Los monómeros bifuncionalmente insaturados pueden ser

- compuestos divinílicos, tales como divinilnilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano;
- compuestos alílicos, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de alilmetilo y alil vinil éter;
- dienos, tales como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno;
- bis(maleimida)bis(citraconimida) aromática y/o alifática y mezclas de estos monómeros insaturados.

Los monómeros bifuncionalmente insaturados especialmente preferidos son 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno y divinilbenceno.

El polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado, que tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número (M_n) \leq 10.000 g/mol se puede sintetizar a partir de uno o más monómeros insaturados.

Ejemplos de tales polímeros de bajo peso molecular son

- polibutadienos, especialmente cuando las diferentes microestructuras en la cadena del polímero, es decir, 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-(vinilo) están predominantemente en la configuración 1,2-(vinilo)
- copolímeros de butadieno y estireno que tienen 1,2-(vinilo) en la cadena del polímero.

Un polímero preferido de bajo peso molecular es polibutadieno, en particular un polibutadieno que tiene más de 50,0 % en peso de butadieno en la configuración 1,2-(vinilo).

El polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) puede contener más de un monómero bifuncionalmente insaturado y/o un polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado. Aún más

preferido, la cantidad de monómero o monómeros bifuncionalmente insaturados y polímero o polímeros de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturados juntos en el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) es de 0,01 a 10,0 % en peso basado en dicho polipropileno de alta resistencia en estado fundido HMS-PP).

5 Como se señaló anteriormente, se prefiere que el monómero o monómeros bifuncionalmente insaturados y/o el polímero o polímeros de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturados se utilicen en presencia de un agente formador de radicales libres que se descomponga térmicamente.

Los peróxidos son los agentes formadores de radicales libres que se descomponen térmicamente. Más preferiblemente, los agentes formadores de radicales libres que se descomponen térmicamente se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato.

10 Los siguientes peróxidos enumerados son en particular preferidos:
peróxidos de acilo: peróxido de benzoílo, peróxido de 4-clorobenzoílo, peróxido de 3-metoxibenzoílo y/o peróxido de metil benzoílo.

15 Peróxidos de alquilo: peróxido de alilo t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxibutano), 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi) valerato, peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo, peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo, peróxido de 1,1-di-(t-amiloperoxi)ciclohexano, peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de t-butilo y/o peróxido de 1-hidroxibutilo n-butilo.

20 Perésteres y peroxicarbonatos: peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, peracelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, pertalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitro-perbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbíciclo-(2,2,1-heptano), t-butil-4-carbometoxi perbutirato, percarboxilato de t-butilciclobutano, peroxicarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t-butilciclopropano, percinamato de t-butildimetilo, t-butil-2-(2,2-difenilvinil) perbenzoato, t-butil-4-metoxi perbenzoato, t-butilperbenzoato, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, pertoluato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, t-butil-2-propilperpenteno-2-oato, percarboxilato de t-butil-1-metilciclopropilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, percarboxilato de t-butil-Nsuccinimido, percrotonato de t-butilo, ácido t-butil permaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato de t-butilo y/o perpropionato de t-butilo.

O mezclas de estos agentes formadores de radicales libres enumerados anteriormente.

30 El polipropileno no modificado (A) para preparar tal polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene preferiblemente un MFR₂ (230 °C) en un intervalo de 0,05 a 45,00 g/10 min. Más preferiblemente el MFR₂ (230 °C) está en un intervalo de 0,05 a 35,00 g/10 min en caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un homopolímero. Por otro lado el MFR₂ (230 °C) está en un intervalo de 0,05 a 45,00 g/10 min en caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un copolímero.

35 Preferiblemente, el polipropileno no modificado (A) es un homopolímero. La expresión homopolímero utilizada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en más del 99 % en peso, aún más preferiblemente en al menos 99,8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida, solo son detectables unidades de propileno en el homopolímero de propileno. El contenido de comonómero se puede determinar con espectroscopía infrarroja FT, como se describe a continuación en los ejemplos.

40 Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se produce a partir del polipropileno (A) no modificado como se define anteriormente en las condiciones del proceso como se define en detalle a continuación.

Otro requisito esencial de la presente invención es que la composición de polipropileno comprende al menos un agente α -nucleante (N).

45 En principio, se puede usar cualquier agente α -nucleante (N).

Los ejemplos de agentes α -nucleantes (N) adecuados se seleccionan del grupo que consiste en

- 50 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o terc-butil benzoato de aluminio, y
(ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3: 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituido,

tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metileno-bis(4, 6,-di-t-butilfenil)fosfato de sodio o aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metileno-bis (4,6-di-t-butilfenil)fosfato], y
 (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.

5 Dichos aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en Gachter/Muller, Plastics Additives Handbook, 4ª Edición, Hansa Publishers, Munich, 1993.

10 El contenido de agente α -nucleante (N) de la composición de polipropileno es preferiblemente de hasta el 5 % en peso. En una realización preferida, la composición de polipropileno de la presente invención contiene de 0,0001 a 1,0 % en peso, preferiblemente de 0,0005 a 0,50 % en peso, de un agente α -nucleante (N), en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidenosorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibenciliden sorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol), o derivados sustituidos de nonitol, tales como 1,2,3-tridesoxi-4,6: 5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos.

15 Los agentes α -nucleantes (N) más preferidos son 1,2,3-tridesoxi 4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano. En una realización específica, el agente α -nucleante (N) es

(a) un polímero de vinilcicloalcano y/o un polímero de vinilalcano,

o

(b) 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol y un polímero de vinilcicloalcano y/o un polímero de vinilalcano.

20 [0074] En caso de que los agentes de α -nucleación (N) sean agentes de α -nucleación poliméricos seleccionados del grupo que consiste en polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano, estos agentes de nucleación poliméricos se realizan mediante una técnica de reactor especial, donde el catalizador se prepolimeriza con monómeros como, por ejemplo, vinilciclohexano (VCH), o mezclando la composición de polipropileno con el polímero de vinilcicloalcano o el polímero de vinilalcano. Estos métodos se describen con mayor detalle en, por ejemplo, EP 0 316 187 A2 y WO 99/24479, En una realización preferida, el agente de nucleación polimérico (N) se introduce en el copolímero de propileno (C-PP) por mezcla o incluso más preferido por la técnica del reactor específico como se define a continuación. Por consiguiente, en una realización de la presente invención, el agente de α -nucleación (N) se introduce en la presente composición de polipropileno como parte del copolímero de propileno (C-PP).

30 Para obtener resultados especialmente buenos, los componentes requeridos tal como se definieron anteriormente pueden estar presentes en cantidades específicas dentro de la nueva composición de polipropileno. Por lo tanto, se prefiere que la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención comprenda

(a) de 70,0 a 95,0 % en peso, preferiblemente de 75,0 a 93,0 % en peso, del copolímero de propileno (C-PP), y

35 (b) de 5,0 a 20,0 % en peso, más preferiblemente de 6,0 a 15,0 % en peso, del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP), y

(c) de 0,0001 a 5,0 % en peso, más preferiblemente de 0,0005 a 1,0 % en peso, del agente α -nucleante (N).

basado en la composición total de polipropileno.

40 La composición de polipropileno de la presente invención puede comprender componentes adicionales. Sin embargo, se prefiere que la composición de polipropileno comprenda como componentes poliméricos solo el copolímero de propileno (C-PP) y el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) como se definió anteriormente. Por consiguiente, las cantidades de copolímero de propileno (C-PP), el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) y el agente α -nucleante (N) pueden no dar como resultado un 100 % en peso basado en la composición total de polipropileno. Por lo tanto, la parte restante hasta un 100,0 % en peso se puede lograr con otros aditivos conocidos en la técnica. Sin embargo, esta parte restante no debe ser más del 10,0

45 % en peso, preferiblemente no más del 2,0 % en peso, dentro de la composición total. Por ejemplo, la composición de polipropileno de la invención puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de estabilizadores, eliminadores de ácidos, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes nucleantes, antiestáticos, plastificantes, colorantes o pigmentos. En general, estos se incorporan durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización.

50 La presente invención también se refiere al uso de la composición de polipropileno definida anteriormente. Por consiguiente, la composición de polipropileno como se define en la presente invención se usa para la preparación de productos moldeados, como productos moldeados por extrusión-soplado. Más particularmente, la presente invención se refiere al uso de la composición de polipropileno de la presente invención para mejorar el rendimiento de impacto (ensayo de caída) manteniendo el brillo en un alto nivel de artículos moldeados por extrusión-soplado, como botellas

moldeadas por extrusión-soplado, hechas de dicha composición de polipropileno en comparación con las botellas moldeadas por extrusión-soplado convencionales, en particular en comparación con las botellas moldeadas por extrusión-soplado hechas a partir de los ejemplos comparativos CE1 y CE2, respectivamente.

5 Además, la presente invención se refiere a artículos moldeados, como artículos moldeados por extrusión-soplado, que comprenden, que comprenden preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente que consiste en una composición de polipropileno de acuerdo con esta invención. Más particularmente, la presente invención se refiere a botellas producidas por un proceso de extrusión-soplado que comprende, que comprende preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente que consiste en una composición de polipropileno de acuerdo con esta invención.

10 A continuación se describe con más detalle la preparación de la composición de polipropileno de la invención.

Los componentes individuales utilizados para la composición de polipropileno de la invención son conocidos por el experto en la materia y, por lo tanto, pueden producirse fácilmente mediante la información proporcionada en la presente memoria.

15 Por ejemplo, el copolímero de propileno (C-PP) como se define en la presente invención puede prepararse polimerizando, en un reactor de suspensión, por ejemplo, un reactor de bucle, propileno opcionalmente junto con al menos otra α -olefina C_2 a C_{12} (comonómeros), en presencia de un catalizador de polimerización para producir una parte del copolímero de propileno (C-PP). Esta parte se transfiere luego a un reactor de fase gaseosa posterior, en el que en el reactor de fase gaseosa se hace reaccionar el propileno en presencia de otra u otras α -olefinas C_2 a C_{12} (comonómeros) adecuadamente seleccionadas para producir una parte adicional en presencia del producto de
20 reacción de la primera etapa. Esta secuencia de reacción proporciona una mezcla de reactor de las partes (i) (fracción (A)) y (ii) (fracción (B)) que constituyen un copolímero de propileno (C-PP). Por supuesto, es posible por la presente invención que la primera reacción se lleve a cabo en un reactor de fase gaseosa, mientras que la segunda reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo, un reactor de bucle. Además, también es posible invertir el orden de producción de las partes (i) y (ii), que se ha descrito anteriormente en el orden
25 de producir primero la parte (i) y luego producir la parte (ii). El proceso descrito anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona etapas de reacción fácilmente controlables que permiten la preparación de una mezcla de reactor deseada. Las etapas de polimerización se pueden ajustar, por ejemplo, seleccionando apropiadamente la alimentación de monómero, la alimentación de comonómero, la alimentación de hidrógeno, la temperatura y la presión para ajustar adecuadamente
30 las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. En particular, es posible obtener una multimodalidad, preferiblemente la bimodalidad, del copolímero de propileno (C-PP), con respecto al comonómero, como el etileno, la distribución, así como con respecto a los pesos moleculares y los valores MFR₂ (230 °C) durante dichos procedimientos de polimerización multietapa.

35 Dicho proceso puede llevarse a cabo utilizando cualquier catalizador adecuado para la preparación del copolímero de propileno (C-PP). Preferiblemente, el proceso como se discutió anteriormente se lleva a cabo utilizando un catalizador Ziegler-Natta, en particular un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento (el llamado de tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarlo de los de bajo rendimiento, llamados catalizadores Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador de Ziegler-Natta adecuado para ser empleado de acuerdo con la presente invención comprende un componente catalítico, un componente cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador
40 de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donante externo). Preferiblemente, el componente catalítico es un componente catalítico basado en Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto basado en Al-alquilo. Los catalizadores adecuados se describen en particular en los documentos US- 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

45 Los donantes externos preferidos son los conocidos a base de silano, tales como dicitlopentil dimetoxi silano o ciclohexil metildimetoxi silano.

Una realización de un proceso como se discutió anteriormente es un proceso de fase gaseosa-bucle, como el desarrollado por Borealis, conocido como tecnología Borstar®, descrito por ejemplo en los documentos EP 0 887 379 A1 y WO 92/12182.

50 Con respecto al proceso de fase gaseosa-suspensión preferido mencionado anteriormente, se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones del proceso.

Temperatura de 40 a 110 °C, preferiblemente entre 60 y 100 °C, en particular entre 80 y 90 °C, con una presión en el intervalo de 20 a 80 bar, preferiblemente de 30 a 60 bar, con la opción de añadir hidrógeno para controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización en suspensión, que preferiblemente se lleva a cabo en un reactor de bucle, se transfiere a continuación al siguiente reactor de fase gaseosa, en el que la temperatura
55 preferiblemente está dentro del intervalo de 50 a 130 °C, más preferiblemente de 80 a 100 °C, a una presión en el

intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar, nuevamente con la opción de añadir hidrógeno para controlar el peso molecular.

El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En realizaciones, el tiempo de residencia en la reacción en suspensión, por ejemplo, el reactor de bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa generalmente será de 1 a 8 horas.

Las propiedades del copolímero de propileno (C-PP) aleatorio producido con el proceso descrito anteriormente se pueden ajustar y controlar con las condiciones del proceso conocidas por el experto, por ejemplo, por uno o más de los siguientes parámetros del proceso: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de comonomero, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donante externo, división entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

El polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se obtiene preferiblemente mediante un proceso como se describe en los documentos EP 0 879 830 A1 y EP 0 890 612 A2. Por consiguiente, el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) se produce

(a) mezclando

- (i) un homopolímero y/o copolímero de propileno no modificado (A) como se definió anteriormente, preferiblemente un homopolímero de propileno no modificado con un peso molecular promedio en peso (M_w) de 500.000 a 1.500.000 g/mol,
- (ii) de 0,05 a 3 % en peso basado en los componentes de (i) y (ii), de un peróxido seleccionado del grupo que consiste en peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato, y
- (iii) diluido opcionalmente con disolventes inertes,

(b) calentando a una temperatura de 30 a 100 °C, preferiblemente de 60 a 90 °C,

(c) sorción de monómeros bifuncionales volátiles, preferiblemente monómeros multifuncionales etilénicamente insaturados, como dienos C_4 a C_{10} dienos y/o compuestos divinílicos de C_7 a C_{10} , por el homopolímero y/o copolímero de propileno no modificado (A), preferiblemente el homopolímero de propileno no modificado (A), de la fase gaseosa a una temperatura de 20 a 120 °C, preferiblemente de 60 a 100 °C, donde la cantidad de monómeros bifuncionalmente insaturados absorbidos es de 0,01 a 10,00 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 2,00 % en peso, basado en el homopolímero de propileno (A),

(d) calentando y fundiendo la composición de polipropileno en una atmósfera que comprende gas inerte y/o los monómeros bifuncionales volátiles, desde la temperatura de sorción hasta 210 °C, con lo cual los generadores de radicales libres se descomponen y luego

(e) calentando la masa fundida hasta 280 °C para eliminar los monómeros que no hayan reaccionado y los productos de descomposición, y

(f) granulando la masa fundida.

El proceso para producir el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) es preferiblemente un método continuo, realizado en reactores, mezcladores, amasadoras y extrusoras continuos. Sin embargo, también es factible la producción por lotes de polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP).

Los tiempos de sorción prácticos τ de los monómeros bifuncionales volátiles varían de 10 a 1000 s, donde se prefieren los tiempos de sorción τ de 60 a 600.

Además, la composición polimérica de acuerdo con la presente invención puede prepararse combinando los componentes dentro de dispositivos de mezcla en fusión adecuados para preparar compuestos poliméricos, que incluyen en particular extrusoras de un solo husillo así como extrusoras de doble husillo. Otros dispositivos de mezcla de fusión adecuados incluyen extrusoras planetarias y co-amasadoras de un solo husillo. Son especialmente preferidas las extrusoras de doble husillo que incluyen secciones de mezcla y amasado de alta intensidad. Las temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones están en el intervalo de 170 a 300 °C, preferiblemente en el intervalo de 200 a 260 °C, y con un rendimiento de 10 a 500 kg/h y a una velocidad de husillo de 50 a 200 rpm.

Como ya se identificó anteriormente, la composición de polipropileno o el copolímero de propileno (C-PP) de acuerdo con la presente invención se somete a una etapa de viscorreducción. La viscorreducción puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención contempla la viscorreducción química utilizando un agente de viscorreducción de peróxido. Los agentes de viscorreducción típicos son el 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)hexano-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), dicumil-peróxido (DCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox

DC y Perkadox BC), di-peróxido de terc-butilo (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (terc-butilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se emplearán de acuerdo con la presente invención son en principio conocidas por el experto y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de composición de polipropileno y/o copolímero de propileno (C-PP) aleatorio que se va a someter a viscorreducción, el valor MFR₂ (230 °C) de la composición de polipropileno y/o el copolímero de propileno (C-PP) que se va a someter a viscorreducción y el MFR₂ (230 °C) objetivo deseado del producto a obtener. Por consiguiente, las cantidades típicas de agente de viscorreducción de peróxido son de 0,005 a 0,5 % en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,2 % en peso, basado en la cantidad de polímero de propileno empleado.

Normalmente, la viscorreducción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de manera que en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la viscorreducción, las cadenas de masa molar superior del producto de partida se rompen estadísticamente con más frecuencia que las moléculas de masa molar inferior, lo que da como resultado una disminución general del peso molecular promedio y un aumento del índice de fluidez.

Para la preparación de artículos moldeados por extrusión, se aplica un proceso de extrusión-soplado como se conoce en la técnica. Por ejemplo, para la producción de botellas redondas de 1 litro como las que se usan para las pruebas en el trabajo de la invención, se puede usar una máquina de moldeo por soplado "Fischer Müller". Los principales parámetros de procesamiento para la producción son los siguientes:

- Perfil de temperatura: de 180 a 190 °C aplicado en extrusora, adaptador y cabezal
- Temperatura de fusión medida: de 180 a 190 °C
- Velocidad de la extrusora (revolución por minuto; rpm): 11 a 14 rpm
- Abertura de la matriz: la abertura de la matriz se ajustó para obtener una botella con un peso de 40 g con calidad Borealis RB307MO
- Tiempo de ciclo: 12 a 16 segundos

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

Mediciones de espectroscopía de RMN:

Los espectros de RMN de ¹³C de los polipropilenos se registraron en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 p/p). Para el análisis de la tríada, la asignación se realiza de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō y T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R, et al., Polymer 35 339 (1994).

La medición de RMN se utilizó para determinar la concentración de la tríada mm de una manera bien conocida en la técnica.

Temperatura de fusión T_m, temperatura de cristalización T_c y grado de cristalinidad: medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un aparato Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Tanto la cristalización como las curvas de fusión se obtuvieron durante las exploraciones de enfriamiento y calentamiento a 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endotermos y exotermos.

Aleatoriedad

En las mediciones de FTIR, se moldearon por compresión a 225 °C películas de un grosor de 250 μm y se analizaron en un instrumento Perkin-Elmer System 2000 FTIR. El área del pico de etileno (760-700 cm⁻¹) se utilizó como medida del contenido de etileno total. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno), se produce a 733 cm⁻¹. Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm⁻¹. En general, para los copolímeros aleatorios se observa un hombro correspondiente a series de etileno más largas. La calibración para el contenido total de etileno basado en el área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) basado en la

altura de los picos a 733 cm^{-1} se realizó por RMN de ^{13}C (Thermochemica Acta, 66 (1990) 53-68).

Aleatoriedad = contenido de etileno aleatorio (-P-E-P)/contenido total de etileno x 100 %.

5 El **peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución del peso molecular (MWD)** se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando un instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con un viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de $140\text{ }^\circ\text{C}$. Como disolvente se usa triclorobenceno (ISO 16014).

El **MFR₂ ($230\text{ }^\circ\text{C}$)** se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 ($230\text{ }^\circ\text{C}$, 2,16 kg de carga)

10 El **contenido de etileno** se mide con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de ^{13}C . Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm^{-1} con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por RMN de ^{13}C .

El **contenido de una cualquiera de las α -olefinas C4 a C20** se determina con RMN de ^{13}C ; bibliografía: "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

15 **Cálculo** del contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B):

$$\frac{C(C) - w(A) \times C(A)}{w(B)} = C(B)$$

en la que

20 W(A) es la fracción en peso de la primera fracción de copolímero de propileno (A), es decir, el producto del primer reactor,
 w(B) es la fracción en peso de la segunda fracción de copolímero de propileno (B), es decir, del polímero producido en el segundo reactor,
 C(A) es el contenido de comonomero [en % en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la primera fracción de copolímero de propileno (A), es decir, del producto del primer reactor,
 25 C(C) es el contenido de comonomero [en % en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del producto obtenido después del segundo reactor, es decir, el copolímero de propileno (C-PP)
 C(B) es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (B).
 30

Solubles en frío de xileno (XCS, % en peso): El contenido de los solubles de xileno en frío (XCS) se determina a $23\text{ }^\circ\text{C}$ de acuerdo con la norma ISO 6427.

35 Se considera que el **contenido de gel** es idéntico a la fracción insoluble de xileno en caliente (XHI), que se determina extrayendo 1 g de muestra de polímero finamente cortado con 350 ml de xileno en un extractor Soxhlet durante 48 horas a la temperatura de ebullición. La cantidad sólida restante se seca a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y se pesa para determinar la cantidad de insolubles.

Comportamiento de endurecimiento por deformación (resistencia en fusión):

40 El comportamiento de endurecimiento por deformación se determina mediante el método descrito en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, MID-APRIL 1SW, Vol. 36, N.º 7, páginas 925 a 935.

Para una explicación detallada del método de medición también se remite a la figura 1.

La Figura 1 muestra una representación esquemática del procedimiento experimental que se utiliza para determinar el endurecimiento por deformación.

45 El comportamiento de endurecimiento por deformación de los polímeros se analiza mediante un aparato Rheotens (1) (producto de Göttfert, Siemensstr. 2, 74711 Buchen, Alemania) en el que un cordón fundido (2) se alarga estirándolo con una aceleración definida. Se registra la fuerza de tracción F en función de la velocidad de estirado v.

El procedimiento de prueba se realiza en una sala climatizada normalizada con temperatura ambiente controlada de 23 °C y 1 atm. El aparato Rheotens (1) se combina con una extrusora/bomba de fusión (3) para la alimentación continua del cordón fundido (2). La temperatura de extrusión es de 200 °C; se usa una matriz capilar con un diámetro de 2 mm y una longitud de 6 mm.

- 5 La longitud de resistencia entre la matriz capilar y las ruedas del Rheotens es de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de tensado de las ruedas del Rheotens se ajustó a la velocidad del cordón polimérico extruido (fuerza de tensión cero). A continuación, el experimento se inició aumentando lentamente la velocidad de tensado de las ruedas del Rheotens hasta que el filamento polimérico se rompe. La aceleración de las ruedas fue lo suficientemente pequeña como para que la fuerza de tensión se midiera en condiciones casi estables. La
10 aceleración del cordón fundido (2) que se estira es 120 mm/seg².

El Rheotens se hizo funcionar en combinación con el programa de PC EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real, que visualiza y almacena los datos medidos de la fuerza de tensión y la velocidad de estirado.

- 15 El diagrama esquemático de la figura 1 muestra de manera ilustrativa el incremento medido en la fuerza de tracción F (es decir, "resistencia en fusión") en comparación con el incremento de la velocidad de estirado v (es decir, "estirabilidad").

Descripción/Dimensión de las botellas

11 botellas, con un diámetro exterior de 90 mm, grosor de la pared: 0,6 mm; altura total de 204 mm, altura de la camisa cilíndrica de 185 mm.

20 Ensayo de caída sobre las botellas

El ensayo de caída se realiza en 11 botellas moldeadas por extrusión-soplado, que tienen un diámetro exterior de 90 mm, un grosor de la pared: 0,6 mm, una altura total de 204 mm y una altura de la camisa cilíndrica de 185 mm.

Las botellas se llenan con agua hasta el hombro.

Durante un ensayo previo, la altura de caída estimada se determina en 10 botellas.

- 25 La prueba final se realizará en 20 botellas, comenzando con la altura de caída predeterminada. En cada experimento se dejan caer 2 botellas.

Dependiendo de si se producen 2 fracturas o 1 fractura/1 sin fractura (= neutro) o 2 sin fracturas, se elige la siguiente altura de caída para que sea más baja/igual/más alta para la siguiente ronda.

- 30 El aumento o disminución de la altura es de 0,25 m, solo a alturas de caída <1,5 m el aumento o disminución es de 0,1 m.

La altura de caída final se determina según las alturas de caída de los recipientes después del primer cambio de tendencia o después del primer resultado "neutro" de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$h_e = \sum (n_i \cdot h_i) / n_g$$

en la que

- 35 h_e = 50 % altura de caída
 h_i = altura de caída
 n_i = número de recipientes que se dejan caer a la altura respectiva
 n_g = número total de recipientes que se dejan caer

Medición de la transparencia, la claridad y la turbidez en las botellas

- 40 Instrumento: Haze-gard plus de BYK-Gardner

Ensayo: según la ASTM D1003 (como para placas moldeadas por inyección)

Las botellas: la medición se realiza en la pared exterior de las botellas. La parte superior e inferior de las botellas se

corta. Esta pared redonda se divide en dos, horizontalmente. A continuación, se realiza la medición de la turbidez y el grosor de la pared en seis lugares alrededor de esta pared, cerca del centro. A continuación, el valor de la turbidez se da como el promedio de estos seis paralelos.

Ensayo de tracción en botellas

- 5 Las partes superior e inferior de las botellas se cortan. Doce muestras de acuerdo con la norma ISO527/1B se perforan a lo largo del cilindro restante. A continuación se determinan el módulo de tracción y el límite elástico de acuerdo con la norma ISO 527-2, aplicando una velocidad de tracción de 1 mm/min para el módulo y 100 mm/min para el límite elástico.

Medición de brillo en las botellas

- 10 Instrumento: Scen TRI-MICROGLOSS 20-60-80 de BYK-Gardner

Ensayo: ASTM D 2457 (como para placas moldeadas por inyección)

Las botellas:

- 15 Se mide en la pared de las botellas. Las partes superior e inferior de las botellas se cortan. Esta pared redonda se divide en dos, horizontalmente. A continuación, esta pared se corta en seis muestras iguales de aplicación, de 90 x 90 mm, solo para encajar en una trampa de luz especial diseñada para pruebas en piezas moldeadas por inyección. Seguidamente, el brillo a 60° se mide en estas seis muestras, y el valor promedio se da como brillo a 60°.

2, Preparación de los ejemplos

- 20 Las composiciones PP1 y PP2 se han producido mediante un proceso de polimerización de dos etapas de tipo Borstar™ que se inicia en un reactor de prepolimerización, seguido de polimerización en un reactor de bucle de fase en masa, nuevamente seguido de polimerización en un reactor de fase gaseosa, variando el peso molecular y contenido de etileno mediante las alimentaciones apropiadas de hidrógeno y comonomero. El catalizador utilizado en el proceso de polimerización fue el catalizador comercial BCF20P (1,9 % en peso de catalizador de Ti-Ziegler-Natta como se describe en el documento EP 591 224) de Borealis con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y diciticlo pentil dimetoxi silano (donante "D") como donante. Antes de la polimerización, el catalizador se prepolimerizó con vinilciclohexano en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(vinilciclohexano) (PVCH) en el polímero final. El proceso respectivo se describe en el documento EP 1 028 984 y EP 1 183 307. La prepolimerización con propileno se realizó en un reactor de tanque agitado en fase líquida. Después de una transferencia al reactor de bucle, la primera fracción de copolímero (A) se produjo con los parámetros en la parte superior de la tabla 1, luego el polímero se transfirió nuevamente al reactor de fase gaseosa y la segunda fracción de copolímero (B) se produjo con los parámetros en la parte inferior de la tabla 1. Se utilizó una combinación de aditivo de 2000 ppm de Irganox B 225 (suministrada por Ciba Specialty Chemicals, una mezcla de 50 % de Irganox 1010, pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, N.º CAS. 6683-19-8 y 50 % de Irgafos 168, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato, N.º CAS. 31570-04-4) y 500 ppm de estearato de calcio (suministrado por Croda Polymer Additives, N.º CAS. 1592-23-0). Ambas composiciones se homogeneizaron y se granularon en una extrusora de doble husillo de rotación conjunta con dichos aditivos a una temperatura de 200 a 230 °C.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

Composición		PP1	PP2
Alimentación de catalizador	[g/h]	1,02	0,93
Relación Al/Ti	[mol/mol]	663	725
Relación Al/donante	[mol/mol]	5,5	5,0
Prepolimerización			
Temperatura	[°C]	35	35
Presión	[kPa]	4700	4700
Tiempo de residencia	[h]	0,34	0,34
Reactor de bucle			
Temperatura	[°C]	70	68
Presión	[kPa]	4990	4970
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	1,9	2,2

Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	6,0	8,4
Tiempo de residencia	[h]	0,50	0,49
Tasa de producción	[kg/h]	32,9	32,6
Reactor de fase gaseosa			
Temperatura	[°C]	70	70
Presión	[kPa]	2120	2160
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	n.d.	n.d.
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	56	38
Tiempo de residencia	[h]	0,87	0,91
Tasa de producción	[kg/h]	21,5	19,8

Tabla 2: Propiedades del copolímero de propileno (C-PP)

		PP1	PP2	CE 1	CE 2
Lazo					
división	[% en peso]	58	59	100	100
MFR ₂	[g/10min]	2,3	2,0	1,3	2,0
C ₂	[% en peso]	2,1	3,1	4,1	3,2
XS	[% en peso]	3,1	3,3	7,2	4,8
GPR					
división	[% en peso]	42	41		
MFR ₂	[g/10min]	1,5	1,6		
C ₂	[% en peso]	4,2	3,9		
XS	[% en peso]	8,4	6,2		
T _m	[° C]	151	148		
T _c	[° C]	119	116		
Aleatoriedad	[%]	69,7	70,2		
Resistencia en fusión*	[cN]				
*a una velocidad máxima o 204 mm/s					

5 Los componentes se mezclaron de acuerdo con la Tabla 3. Para la estabilización de los materiales, se usó un paquete de aditivos convencionales como 0,2 % en peso de Irganox B225 (mezcla maestra de antioxidantes suministrada por Ciba Specialty Chemicals, Suiza) y 0,05 % en peso de estearato de Ca (N.º CAS. 1592-23-0). Para la etapa de el iniciador de peróxido de viscorreducción (Trigonox 101, suministrado por Akzo Nobel) se dosificó en una cantidad de 0,006 % en peso y 0,007 % en peso, respectivamente. La mezcla se realizó en una extrusora de doble husillo (PRISM TSE24 relación L/D 40) con dos segmentos de mezcla de alta intensidad a temperaturas entre 10 190 y 240 °C con un rendimiento de 10 kg/h y una velocidad de husillo de 50 rpm. El material se extruyó a dos matrices circulares de 3 mm de diámetro en un baño de agua para la solidificación del cordón y luego se granuló y se secó.

15 Para la producción de botellas redondas de 1 litro como las que se usan para las pruebas en el trabajo de la invención, se puede usar una máquina de moldeo por soplado "Fischer Müller". Los principales parámetros de procesamiento para la producción son los siguientes:

- Perfil de temperatura: de 180 a 190 °C aplicado en extrusora, adaptador y cabezal
- Temperatura de fusión medida: de 180 a 190 °C
- Velocidad de la extrusora (revolución por minuto; rpm): 11 a 14 rpm
- Abertura de la matriz: la apertura de la matriz se ajustó para obtener una botella con un peso de 40 g con calidad Borealis RB307MO
- 20 – Tiempo de ciclo: 12 a 16 segundos

ES 2 710 606 T3

Tabla 3: Propiedades de las botellas de polipropileno, producidas a partir de materiales ilustrativos inventivos y comparativos (a 190 °C)

	PP1	PP2	HMS	α	MFR ₂	Módulo	Brillo	Claridad	Transparencia	Ensayo de caída
	[g]	[g]	[g]	[g]	g/10min	[%]	[%]	[%]	[%]	[m]
IE 1	84,6	-	15,0	0,4	3,0	1078	41	74	90	3,4
IE 2	-	84,6	15,0	0,4	3,2	1093	40	76	91	2,9
IE 3	85,0	-	15,0	-	3,1	1041	32	79	91	3,1
IE 4	-	85,0	15,0	-	3,2	1075	32	77	91	2,7
CE 1	-	-	-		1,5	900	20	74	92	2,5
CE 2	-	-	-		1,9	1125	11	76	90	2,0

5 "RB307MO": es el copolímero de propileno etileno aleatorio comercial de Borealis con un contenido de etileno del 3,9 % en peso, un MFR₂ (230 °C) de 1,5 g/10 min, y una fracción soluble en xileno en frío (XCS) de 7,0 % en peso.

10 HMS: es el polipropileno de alta resistencia en estado fundido comercial Daploy™ WB180HMS de Borealis basado en un homopolímero de propileno, en el que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido Daploy™ WB180HMS tiene una densidad de 905 kg/m³, un punto de fusión de 165 °C, un MFR₂ (230 °C) de 6,0 g/10 min, una resistencia en fusión de 11,5 cN a una velocidad máxima de 242 mm/s, una fracción soluble en xileno en frío (XCS) de 2,5 % en peso y un índice de ramificación g' de 0,64.

15 α : es el agente α -nucleante comercial Millad NX 8000 (1,2,3, tridesoxi 4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol).

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 2,0 g/10 min, comprendiendo dicha composición de polipropileno un copolímero de propileno (C-PP), un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) y un agente α -nucleante (N), en la que el copolímero de propileno (C-PP)

(a) tiene un contenido de comonomero igual o inferior a 7,0 % en peso, los comonomeros son etileno y/o al menos una α -olefina C_4 a C_{12} ,

10 (b) comprende dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B), en el que el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) está en el intervalo de 1, a 4,5 % en peso y el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B), y

en la que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' inferior a 1,0.

15 2. Una composición de polipropileno que tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de al menos 2,0 g/10 min, comprendiendo dicha composición de polipropileno un copolímero de propileno (C-PP), un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) y un agente α -nucleante (N), en la que el copolímero de propileno (C-PP)

20 (a) tiene un contenido de comonomero igual o inferior a 7,0 % en peso, los comonomeros son etileno y/o al menos una α -olefina C_4 a C_{12} ,

y
(b) cumple la ecuación (I)

$$R + 4,96 \times C \leq 95,66 \quad (I)$$

en la que

25 R es la aleatoriedad [%] medida por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y
C es el contenido de comonomero [% en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y

en la que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' inferior a 1,0.

30 3. Una composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el copolímero de propileno (C-PP) comprende dos fracciones de copolímero de propileno (A) y (B), en las que el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) está en el intervalo de 1, a 4,5 % en peso y el contenido de comonomero de la primera fracción de copolímero de propileno (A) es menor en comparación con el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B).

35 4. Una composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno (C-PP) cumple la ecuación (I)

$$R + 4,96 \times C \leq 95,66 \quad (I)$$

en la que

40 R es la aleatoriedad [%] medida por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y
C es el contenido de comonomero [% en peso] medido por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

5. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que

(a) la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (A) y la segunda fracción de copolímero de propileno (B) es de 40:60 a 60:40,
y/o

45 (b) el contenido de comonomero de la segunda fracción de copolímero de propileno (B) está en el intervalo de 3,0 a 10,0 % en peso.

ES 2 710 606 T3

6. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero de propileno (C-PP)
- 5 (a) tiene una temperatura de cristalización T_c medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de al menos $110\text{ }^\circ\text{C}$,
y/o
(b) es α -nucleado.
7. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero de propileno (C-PP) tiene
- 10 (a) un contenido de comonómero en el intervalo de 1,5 a 7,0 % en peso,
y/o
(b) un índice de fluidez MFR_2 ($230\text{ }^\circ\text{C}$) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de no más de 4,5 g/10 min,
y/o
(c) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) de no más del 15,0 % en peso.
- 15 8. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) tiene un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{max} de al menos 10,0 cN y una velocidad de estirado v_{max} de al menos 200 mm/s.
9. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP)
- 20 (a) comprende unidades derivadas de

(i) propileno y
(ii) monómero o monómeros bifuncionalmente insaturados y/o polímero o polímeros de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturados,

y/o
- 25 (b) tiene una fracción insoluble en xileno en caliente (XHI) de no más de 1, % en peso, y/o
(c) tiene un índice de fluidez MFR_2 ($230\text{ }^\circ\text{C}$) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 de 1,0 a 10,0 g/10 min.
10. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de polipropileno tiene
- 30 (a) un comportamiento de endurecimiento por deformación con una fuerza de tracción F_{max} de al menos 7,0 cN y una velocidad de estirado v_{max} de al menos 180 mm/s,
y/o
(b) una fracción insoluble en xileno en caliente (XHI) de no más de 1,0 % en peso,
y/o
(c) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) de no más del 15,0 % en peso.
- 35 11. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de polipropileno se ha sometido a viscorreducción y la relación de viscorreducción (MFR_2 ($230\text{ }^\circ\text{C}$) final/ MFR_2 ($230\text{ }^\circ\text{C}$) inicial) es de 1,3 a 3,0.
12. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de polipropileno comprende
- 40 (a) de 70,0 a 95,0 % en peso del copolímero de propileno (C-PP),
(b) de 5,0 a 20,0 % en peso del polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP), y
(c) de 0,0001 a 5,0 % en peso del agente α -nucleante (N),

basado en la composición total de polipropileno.
- 45 13. Una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente α -nucleante (N) se selecciona del grupo que consiste en

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, y

- (ii) dibencilidensorbitol y derivados de dibencilidenosorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico,
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- (v) mezclas de los mismos.

5 14. Uso de una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la preparación de un artículo moldeado, preferiblemente un artículo moldeado por extrusión-soplado.

15. Artículo moldeado, preferiblemente artículo moldeado por extrusión-soplado que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13.

16. Artículo de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el artículo es una botella.

10

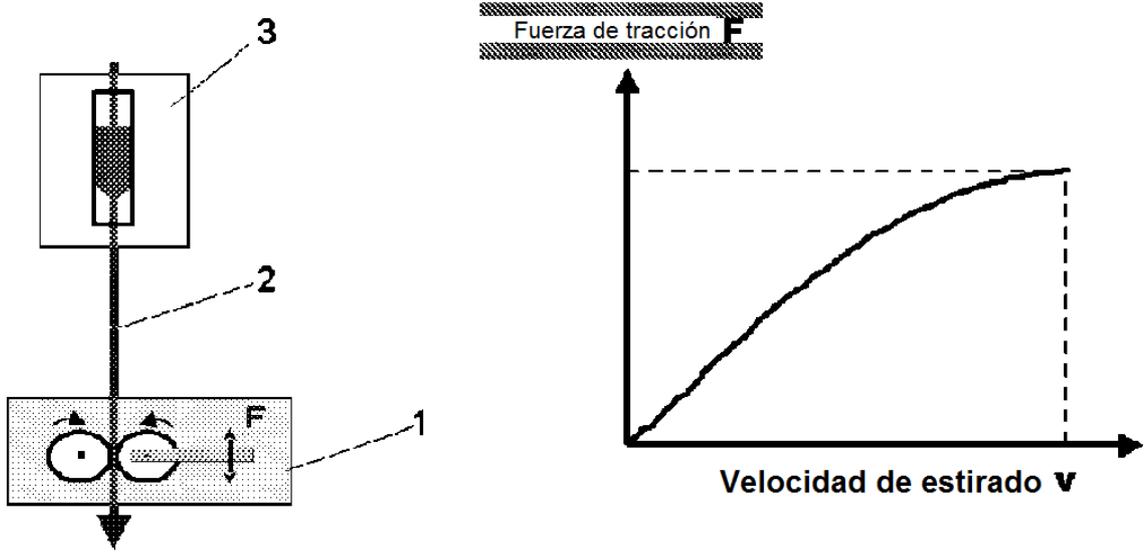


Figura 1