(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 747 577**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2017 PCT/EP2017/071822**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018 WO18041925**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2017 E 17768029 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3390525**

(54) Título: **Mezclas de poliolefina que comprenden polipropileno y polietileno sindiotáctico producidos por catalizadores de un solo sitio, procedimientos y artículos fabricados a partir de estas mezclas**

(30) Prioridad:

31.08.2016 EP 16186656

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2020

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

(72) Inventor/es:

BOUVY, CLAIRE;
LHOST, OLIVIER y
MICHEL, JACQUES

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 747 577 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

Mezclas de poliolefina que comprenden polipropileno y polietileno sindiotáctico producidos por catalizadores de un solo sitio, procedimientos y artículos fabricados a partir de estas mezclas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a polipropilenos isotácticos mezclados con polietilenos. La invención también se refiere a artículos producidos a partir de estas mezclas, así como a procedimientos para producir estas mezclas.

Antecedentes de la invención

Se sabe que los polipropilenos isotácticos proporcionan un equilibrio interesante de módulo de flexión, temperatura de fusión y procesabilidad para muchas aplicaciones. Sin embargo, los artículos de polipropileno se rompen fácilmente a baja temperatura, especialmente por debajo de 0 °C. Muchas aplicaciones que podrían aprovechar dicho equilibrio interesante también requieren propiedades de impacto mejoradas a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, como piezas de automóviles.

Las propiedades de los polipropilenos pueden mejorarse a baja temperatura con la introducción de una fase más blanda. Por ejemplo, el polipropileno de impacto corresponde a una mezcla de una matriz de polipropileno con una fase dispersa de caucho de etileno-propileno (EPR). Gracias a esta fase adicional, las propiedades de impacto a baja temperatura se mejoran significativamente con una disminución reducida del módulo de flexión. Sin embargo, el contenido de EPR en polipropileno de impacto a menudo es limitado para mantener los costes de producción en un área razonable. Como consecuencia, la mejora de las propiedades de impacto a baja temperatura está limitada de manera similar. Cuando se busca una mejora adicional de las propiedades de impacto a baja temperatura, se pueden considerar mezclas de polipropileno (o polipropileno de impacto) con un polímero blando como polietileno o caucho de etileno-propileno-dieno-monómero (EPDM), o una mezcla de polímeros.

En el documento EP1495861, se informa que las mezclas de polipropileno y polietileno de metaloceno son una opción interesante para producir recipientes de alto rendimiento.

El documento WO2000/11078 divulga una mezcla de polietileno y Ziegler-Natta grado polipropileno. Las mezclas finales se caracterizan por un buen equilibrio de tenacidad a la tracción, alargamiento y módulo a -10 °C. Sin embargo, todavía existe la necesidad de una mejora adicional de las propiedades de impacto y/o la ductilidad de las composiciones.

Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar un material que contenga polipropileno isotáctico con un equilibrio de rigidez, procesabilidad y propiedades de impacto mejoradas, incluida la ductilidad.

Es también un objeto de la invención proporcionar un material que contenga polipropileno isotáctico con un equilibrio de rigidez, procesabilidad y propiedades de impacto mejoradas, incluida la ductilidad.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un material que contenga polipropileno isotáctico con un equilibrio de rigidez, procesabilidad y propiedades de impacto mejoradas, que incluye ductilidad y resistencia al impacto a 23 °C y por debajo de 0 °C.

Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona una mezcla de al menos un polietileno catalizador de un solo sitio y al menos un polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio en el que la mezcla:

- comprende un contenido de polipropileno isotáctico que varía del 25 al 55 por ciento en peso en relación con el peso total tanto del polietileno como del polipropileno contenido en la mezcla, y además en el que

- el al menos un polietileno catalizador de un solo sitio y el al menos un polipropileno isotáctico catalizador de un solo sitio se seleccionan para cumplir la relación:

$$MFI_{PP} = \alpha\ MI2_{PE}\ (I)$$

con α que varía de 2,0 a 9,0, siendo $MI2_{PE}$ el índice de flujo de fusión del polietileno medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y siendo MFI_{PP} el índice de flujo de fusión del polipropileno isotáctico medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Los catalizadores de un solo sitio usados en la invención son preferiblemente catalizadores de metaloceno.

Sorprendentemente, se ha encontrado que tales mezclas de polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio y polietileno catalizador de un solo sitio en proporciones de combinación específicas combinadas con una relación de

índice de fusión específica (expresada por el valor α) tienen una resistencia al impacto mejorada a 23 °C y por debajo de 0 °C mientras se mantienen o mejoran ligeramente otras propiedades específicas. Las mezclas inventivas también proporcionan mejoras en la ductilidad, especialmente cuando se considera el mecanismo de falla. Las mezclas de la invención proporcionan, por lo tanto, un equilibrio mejorado en rigidez, propiedades de impacto, que incluyen ductilidad y resistencia al impacto a 23 °C y por debajo de 0 °C y procesabilidad.

Con preferencia, se pueden utilizar una o más de las siguientes características para definir mejor la mezcla inventiva:

- α es como máximo 8,5, preferiblemente como máximo 8,0, más preferiblemente como máximo 7,5.

- α es al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0, más preferiblemente al menos 3,5, e incluso más preferiblemente al menos 4,0.

- Dicho al menos un catalizador de polipropileno isotáctico de un solo sitio tiene un contenido de pentadas de mmmm que varía del 70 % al 99 % según se determina mediante análisis RMN ^{13}C, preferiblemente del 80 al 98 %, más preferiblemente del 85 al 97 %.

- El contenido de polipropileno isotáctico es como máximo 53 % en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla, preferiblemente como máximo 50 % en peso, más preferiblemente como máximo 48 % en peso e incluso más preferiblemente como máximo 45 % en peso.

- El contenido del polipropileno isotáctico es al menos 30 % en peso con respecto al peso total de polietileno y polipropileno isotáctico contenido en la mezcla, preferiblemente al menos 35 % en peso y más preferiblemente al menos 40 % en peso.

- El polipropileno isotáctico tiene un índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) que varía de 0,1 a 1000 g/10 min, medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, preferiblemente de 0,1 a 500 g/10 min.

- El polipropileno isotáctico tiene un índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) de 100 g/10 min como máximo.

- El polipropileno isotáctico tiene un índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) de al menos 10 g/10 min, preferiblemente de al menos 12 g/10 min, y más preferiblemente de al menos 14 g/10 min según lo medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

- El polipropileno isotáctico es un homopolímero, un copolímero aleatorio de propileno y al menos un comonómero o una mezcla de los mismos.

- El polipropileno isotáctico tiene una temperatura de fusión de como máximo 155 °C, preferiblemente como máximo de 153 °C según se determina de acuerdo con ISO 3146.

- El polietileno y/o el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular monomodal.

- Tanto el polietileno como el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular Mw/Mn de como máximo 5, preferiblemente de como máximo 4, más preferiblemente de como máximo 3,5.

- Tanto el polietileno como el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 2,0, preferiblemente de al menos 2,1.

- El polietileno tiene un MI2 de al menos 0,5 g/10 min, más preferiblemente de al menos 1 g/10 min, incluso más preferiblemente de al menos 1,2 g/10 min y lo más preferiblemente de al menos 1,5 g/10 min según lo medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

- El polietileno tiene una densidad de al menos 0,850 g/cm^3, más preferiblemente de al menos 0,900 g/cm^3, incluso más preferiblemente de al menos 0,910 g/cm^3 y lo más preferiblemente de al menos 0,915 g/cm^3 como se determina de acuerdo con ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

- Al menos un polietileno catalizado por catalizador de un solo sitio es un polietileno de metaloceno y/o al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio es un polipropileno isotáctico de metaloceno.

- El al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio en la mezcla es una composición isotáctica a base de polipropileno que comprende al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio y de 0,1 a 30 % en peso de un polipropileno sindiotáctico basado en el peso total de la composición isotáctica a base de polipropileno.

- La mezcla tiene un índice de flujo de fusión de como máximo 100 g/10 min, preferiblemente de como máximo 50 g/10 min, más preferiblemente de como máximo 25 g/10 min e incluso más preferiblemente de como máximo 20 g/10 min como medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

- La mezcla comprende además de 0,1 % en peso a 50 % en peso de una carga basada en el peso total de la mezcla; preferiblemente la carga comprende uno o más materiales de refuerzo seleccionados de fibras de vidrio y nanotubos de carbono.

- Los resultados de la mezcla de la mezcla de una resina de polipropileno isotáctico metaloceno con una resina de polietileno metaloceno.

- El polipropileno isotáctico y el polietileno se encuentran en fases co-continuas en la mezcla.

- La mezcla carece de compatibilizador, preferiblemente seleccionado de polipropileno injertado con anhídrido maleico, polietileno injertado con anhídrido maleico, etileno - acetato de vinilo injertado con anhídrido maleico, copolímero de etileno -octeno (POE), caucho de etileno - propileno (EPR), caucho de dieno etileno - propileno (EPDM), estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o cualquier mezcla de los mismos.

- La mezcla tiene un índice de ductilidad determinado a 23 °C de al menos 35 %, preferiblemente al menos 40 %, el índice de ductilidad se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación (II):

$$\text{Índice de ductilidad (\%)} = \frac{E(ruptura) - E(pico)}{E(ruptura)} x100 \text{ (II)}$$

en la que E(ruptura) es la energía promedio de peso decreciente en romper como se determina a 23 °C y E(pico) es la energía promedio de peso decreciente en el pico como se determina a 23 °C.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención abarca el uso de las mezclas inventivas para producir artículos, y los artículos producidos a partir de las mezclas inventivas. En una realización, los artículos son artículos termoformados o artículos moldeados seleccionados entre artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por compresión, artículos rotomoldeados, artículos moldeados por soplado e inyección, y artículos moldeados por soplado estirado e inyección, preferiblemente artículos moldeados por inyección. En una realización, los artículos se seleccionan del grupo que consiste en partes de automóviles, embalajes de alimentos o no alimentos, embalajes de retorta, artículos para el hogar, tapas, cierres, embalajes de medios, dispositivos médicos y paquetes de farmacopea. Preferiblemente, los artículos son piezas de automóviles. En una realización, los artículos no son películas y/o ni fibras y/o ni membranas.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de producción de una mezcla de poliolefinas que comprende las etapas de:

- proporcionar al menos un polipropileno isotáctico producido en presencia de un catalizador de un solo sitio en uno o más reactores;

- proporcionar al menos un polietileno producido en presencia de un catalizador de un solo sitio en uno o más reactores;

- mezclar dicho al menos un polipropileno isotáctico junto con dicho al menos un polietileno para producir una mezcla que comprende un contenido de polipropileno isotáctico que varía del 25 al 55 por ciento en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno contenido en la mezcla, en el que el al menos un catalizador de polietileno de un solo sitio y el al menos un polipropileno isotáctico de catalizador de un solo sitio se seleccionan para cumplir la relación:

$$MFI_{PP} = \alpha\ MI2_{PE} \text{ (I)}$$

con α que varía de 2,0 a 9,0, $MI2_{PE}$ es el índice de flujo de fusión del polietileno medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y MFI_{PP} es el índice de flujo de fusión del polipropileno isotáctico medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Con preferencia, se pueden utilizar una o más de las siguientes características para definir mejor el procedimiento inventivo:

- La mezcla de poliolefina producida de acuerdo con el tercer aspecto de la invención es la mezcla descrita en relación con el primer aspecto de la invención.

- La mezcla de dicho al menos uno de dicho polipropileno isotáctico junto con dicho al menos uno de dicho polietileno es una mezcla física.

- Dicho al menos un polipropileno isotáctico y/o dicho al menos un polietileno se producen en un reactor de bucle.

- El procedimiento no tiene ninguna etapa de mezclar un compatilizador seleccionado de polipropileno injertado con anhídrido maleico, polietileno injertado con anhídrido maleico, etileno - acetato de vinilo injertado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-octeno (POE), caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno dieno (EPDM) estireno - etileno/butileno-estireno (SEBS) o cualquier mezcla de los mismos, junto con dicho al menos un polipropileno isotáctico y/o dicho al menos un polietileno.

Descripción de las figuras

- La figura 1 ilustra la evolución del “impacto de la caída de peso” a 23 °C en función del contenido de iPP.

- La figura 2 ilustra la evolución de la “resiliencia Izod a 23 °C” en función del contenido de iPP.

- La Figura 3 ilustra la evolución de la “resiliencia Izod a -20 °C” en función del contenido de iPP.

- La Figura 4 ilustra la evolución del módulo elástico a 1 rad/s en función del contenido de iPP.

- La Figura 5 ilustra la evolución de “tan δ” a 1 rad/s en función del contenido de iPP.

Descripción detallada de la invención

Para el propósito de la invención, los términos “polipropileno isotáctico” (iPP) y “polímero de propileno isotáctico” pueden usarse como sinónimos. El término “polipropileno isotáctico de catalizador de un solo sitio” se usa para denotar un polipropileno producido con un catalizador de polimerización basado en sitio único. Entre los catalizadores de un solo sitio, se prefieren los catalizadores de metaloceno. En tal caso, el “polipropileno isotáctico metaloceno producido” se etiquetará como “miPP”.

De manera similar, los términos “polietileno” (PE) y “polímero de etileno” pueden usarse como sinónimos. El término “polietileno catalizador de un solo sitio” se usa para denotar un polietileno producido con un catalizador de polimerización basado en sitio único. Entre los catalizadores de un solo sitio, se prefieren los catalizadores de metaloceno. En tal caso, el “polietileno de metaloceno producido” se etiquetará como “mPE”.

Los términos “que comprende”, “comprende” y “compuesto de” tal como se utilizan en el presente documento son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene”, y son incluyentes o abiertos y no excluyen miembros adicionales no mencionados, elementos o etapas del procedimiento. Los términos “que comprende”, “comprende” y “compuesto de” también incluyen el término “que consiste en”.

La mención de rangos numéricos por criterios de valoración incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los rangos respectivos, así como los criterios de valoración mencionados.

Los rasgos, estructuras, características o realizaciones particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la materia a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones.

Los términos “polipropileno isotáctico”, “resina de polipropileno isotáctico”, “polietileno” o “resina de polietileno” tal como se utilizan en el presente documento se refieren respectivamente a la pelusa o polvo de polipropileno, o la pelusa o polvo de polietileno, que se extruye, y/o fundido y/o peletizado y puede producirse mediante la combinación y homogeneización de las resinas de polipropileno isotáctico o resinas de polietileno como se enseña aquí, por ejemplo, con equipos de mezcla y/o extrusora. Los términos “pelusa” o “polvo”, como se utilizan en el presente documento, se refieren al material de polipropileno isotáctico o al material de polietileno con la partícula de catalizador duro en el núcleo de cada grano y se define como el material de polímero después de que sale del reactor de polimerización (o reactor de polimerización final en el caso de múltiples reactores conectados en serie).

La invención proporciona una mezcla de al menos un polietileno catalítico de un solo sitio y al menos un polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio en el que la mezcla:

- comprende un contenido de polipropileno isotáctico que varía del 25 al 55 por ciento en peso con respecto al peso total de tanto el polietileno como el polipropileno contenidos en la mezcla, y

- - el al menos un polietileno catalizador de un solo sitio y el al menos un polipropileno isotáctico catalizador de un solo sitio se seleccionan para cumplir la relación:

$$MFI_{PP} = \alpha\ MI2_{PE}\ (I)$$

con α que varía de 2,0 a 9,0, $MI2_{PE}$ es el índice de fluidez del polietileno medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y MFI_{PP} es el índice de fluidez del polipropileno isotáctico medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Si α es superior a 9,0 o inferior a 2,0, la mezcla puede no mostrar la mejora deseada en la ductilidad y en las propiedades de impacto a 23 °C y -20 °C.

La combinación de proporciones de mezcla del polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio y el polietileno catalizador de un solo sitio con la relación de índice de flujo de fusión seleccionado α, proporciona una mejora inesperada de las propiedades de impacto mientras mantiene o mejora ligeramente otras propiedades específicas.

Polipropileno isotáctico

El polipropileno isotáctico (iPP) de la invención se caracteriza por una isotacticidad para la cual el contenido de pentadas de mmmm es una medida. Preferiblemente, el polipropileno tiene un contenido de pentadas de mmmm que van desde 70 % a 99 % de acuerdo con se determinó por análisis de RMN ^{13}C, preferiblemente de 80 % a 98 %, más preferiblemente de 90 % a 97 %, e incluso más preferiblemente de al menos 94 %. La isotacticidad se puede determinar mediante análisis de ^{13}C-NMR como se describe en los procedimientos de prueba.

El polipropileno isotáctico contemplado en la mezcla de la invención se produce mediante catalizador de un solo sitio, preferiblemente catalizador de metaloceno.

Preferiblemente, el polipropileno isotáctico se caracteriza por un porcentaje de inserciones 2,1, en relación con el número total de moléculas de propileno en la cadena de polímero, de al menos 0,1 % en moles, preferiblemente al menos 0,2 % en moles.

Preferentemente, el polipropileno isotáctico se caracteriza además por un porcentaje de inserciones 2,1, con respecto al número total de moléculas de propileno en la cadena polimérica, como máximo 1,5 % en moles, más preferentemente como máximo 1,3 % en moles. El porcentaje de inserciones 2,1 puede determinarse como se indica en los procedimientos de prueba.

El polipropileno isotáctico tiene un índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) que varía de 0,1 a 1000 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 500 g/10 min, medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg. Preferiblemente, el polipropileno isotáctico tiene un índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) de como máximo 100 g/10 min medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Más preferiblemente, el miPP tiene un índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) de al menos 10 g/10 min, preferiblemente de al menos 12 g/10 min, y más preferiblemente de al menos 14 g/10 min de acuerdo con se mide de acuerdo con de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg. El valor de MFI del polipropileno se obtiene sin tratamiento de degradación.

Preferiblemente, el polipropileno isotáctico tiene una distribución de peso molecular (MWD), definida como Mw/Mn, es decir, la relación de peso molecular promedio en peso (Mw) sobre peso molecular promedio en número (Mn), como máximo 10, preferiblemente de como máximo 5, más preferiblemente como máximo 4 e incluso más preferiblemente como máximo 3,5.

Preferiblemente, el polipropileno isotáctico tiene una distribución de peso molecular (MWD), definida como Mw/Mn, es decir, la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) sobre el peso molecular promedio en número (Mn), de al menos 2,0, preferiblemente de al menos 2,1.

La distribución de peso molecular (MWD) del polímero de propileno isotáctico puede ser monomodal o multimodal, por ejemplo, bimodal. Se obtiene una distribución de peso molecular multimodal combinando al menos dos polímeros de propileno isotácticos que tienen diferentes índices de flujo de fusión. El polipropileno isotáctico puede ser monomodal o multimodal. En una realización de la invención, el polímero de propileno isotáctico tiene una distribución de peso molecular monomodal.

El polipropileno isotáctico tiene una densidad a temperatura ambiente que varía de 0,850 g/cm^3 a 0,950 g/cm^3. Preferiblemente, el polipropileno isotáctico tiene una densidad a temperatura ambiente que varía de 0,870 g/cm^3 a 0,920 g/cm^3 según se determina de acuerdo con ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

Preferentemente, el polipropileno isotáctico tiene una temperatura de fusión de como máximo 155 °C, preferiblemente como máximo de 153 °C. La temperatura de fusión se determina de acuerdo con ISO 3146.

El polipropileno isotáctico es un homopolímero, un copolímero de propileno y al menos un comonómero, o una mezcla de los mismos. Los comonómeros adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste de etileno y alfa-olefinas alifáticas C_4- C_{20}. Ejemplos de adecuados alifático C_{4-20} alfa-olefinas incluyen 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1 -hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Preferiblemente, el comonómero es etileno o 1-hexeno. Más preferiblemente, el comonómero es etileno.

En una realización preferente de la invención, el polipropileno isotáctico es un homopolímero de propileno. Un homopolímero de acuerdo con esta invención tiene menos del 0,1 % en peso, preferiblemente menos del 0,05 % en

peso y más preferiblemente menos del 0,005 % en peso, de alfa-olefinas distintas del propileno en el polímero. Lo más preferido, no se detectan otras alfa-olefinas.

En una realización, el polímero de propileno isotáctico es un copolímero de propileno isotáctico. El copolímero de propileno isotáctico puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero heterofásico o una mezcla de los mismos.

El copolímero de propileno isotáctico aleatorio comprende al menos 0,1 % en peso de uno o más comonómeros, preferiblemente al menos 1 % en peso. El copolímero de propileno isotáctico aleatorio comprende hasta 10 % en peso de uno o más comonómeros y lo más preferiblemente hasta 6 % en peso. Preferiblemente, el copolímero aleatorio es un copolímero de propileno isotáctico y etileno.

El copolímero heterofásico de propileno isotáctico comprende una fase dispersa, generalmente constituida por un copolímero elastomérico de etileno-propileno (por ejemplo, EPR), distribuido dentro de una matriz de polipropileno isotáctico semicristalino que es un homopolímero de propileno isotáctico o un copolímero de propileno isotáctico aleatorio

Con preferencia, el polipropileno isotáctico es un homopolímero, un copolímero aleatorio de propileno isotáctico y al menos un comonómero o una mezcla de los mismos.

Preferentemente, el polipropileno isotáctico no es y/o no comprende un terpolímero.

La invención también abarca composiciones de polipropileno isotáctico que comprenden el polipropileno isotáctico como se definió anteriormente.

Preferentemente, la polimerización de propileno isotáctico y uno o más comonómeros opcionales se realiza en presencia de uno o más sistemas catalíticos basados en metaloceno que comprenden uno o más componentes de metaloceno, un soporte y un agente activador.

Polietileno

El polietileno contemplado en la invención se hace usando catalizadores de un solo sitio, preferiblemente catalizadores de metaloceno.

El polietileno tiene un índice de flujo de fusión (MI2) de 0,001 a 1000 g/10 min. Preferiblemente, el polietileno tiene un índice de flujo de fusión (MI2) de como máximo 500 g/10 min, preferiblemente como máximo 100 g/10 min. Preferiblemente, el polietileno tiene un MI2 de al menos 0,5 g/10 min, más preferiblemente de al menos 1 g/10 min, incluso más preferiblemente de al menos 1,2 g/10 min y lo más preferiblemente de al menos 1,5 g/10 min. El MI2 del polietileno se determina de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Preferiblemente, el polietileno tiene una distribución de peso molecular (MWD), definida como Mw/Mn, es decir, la relación de peso molecular promedio en peso (Mw) sobre peso molecular promedio en número (Mn) de como máximo 10, preferiblemente como máximo 5, más preferiblemente de como máximo 4, e incluso más preferiblemente de como máximo 3,5.

Preferiblemente, el polietileno tiene una distribución de peso molecular (MWD), definida como Mw/Mn, es decir, la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) sobre el peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 2,0, preferiblemente de al menos 2,1.

En una realización, el polietileno tiene una distribución de peso molecular monomodal. En otra realización, el polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferiblemente una distribución de peso molecular bimodal. El polietileno puede ser monomodal o multimodal.

La densidad del polietileno oscila entre 0,820 g/cm^3 y 0,980 g/cm^3. Preferiblemente, el polietileno tiene una densidad de como máximo 0,960 g/cm^3. Preferiblemente, el polietileno tiene una densidad de al menos 0,850 g/cm^3, más preferiblemente de al menos 0,900 g/cm^3, incluso más preferiblemente de al menos 0,910 g/cm^3 y lo más preferiblemente de al menos 0,915 g/cm^3. La densidad se determina de acuerdo con ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

El polietileno se selecciona de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y mezclas de los mismos.

El polietileno es un homopolímero, un copolímero de etileno y al menos un comonómero, o una mezcla de los mismos. Los comonómeros adecuados comprenden, pero no se limitan a alfa-olefinas alifáticas C_3-C_{20}. Ejemplos de alfa-olefinas alifáticas C_3-C_{20} adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

El término “copolímero” se refiere a un polímero que se prepara uniendo etileno y al menos un comonómero en la misma cadena de polímero. El término homopolímero se refiere a un polímero que se prepara en ausencia de

comonómero o con menos del 0,1 % en peso, más preferiblemente menos del 0,05 % en peso, lo más preferiblemente menos del 0,005 % en peso de comonómero.

En caso de que el polietileno sea un copolímero, comprende al menos el 0,1 % en peso de comonómero, preferiblemente al menos el 1 % en peso. El copolímero de etileno comprende hasta 10 % en peso de comonómero y lo más preferiblemente hasta 6 % en peso. En una realización de la invención, el comonómero es 1-hexeno.

La invención también abarca composiciones de polietileno que comprenden el polietileno como se definió anteriormente.

La polimerización de etileno y uno o más comonómeros opcionales se realiza en presencia de uno o más sistemas catalíticos basados en metaloceno que comprenden uno o más componentes de metaloceno, un soporte y un agente activador.

Producción de sistemas catalíticos basados en metaloceno

El polipropileno isotáctico y/o las resinas de polietileno se preparan preferiblemente en un reactor, ya sea en fase gaseosa, en volumen, en solución o en condiciones de suspensión. Preferiblemente, dicho polipropileno isotáctico se prepara en condiciones de volumen y dicho polietileno se prepara en condiciones de suspensión. Más preferiblemente, dicho polipropileno y/o polietileno isotáctico se producen en un reactor de bucle que comprende preferiblemente tuberías interconectadas que definen una trayectoria del reactor y en el que se inyecta propileno líquido para polipropileno isotáctico, o se bombea una suspensión a través de dicho reactor de bucle para polietileno. Preferiblemente, el polipropileno isotáctico y/o la resina de polietileno se producen cada uno en un reactor de doble circuito, que comprende dos reactores de circuito conectados en serie. Preferiblemente, cada uno del polipropileno isotáctico y la resina de polietileno se producen por separado en un reactor de circuito simple o doble.

Como se usa en el presente documento, el término “suspensión de polimerización” o “suspensión de polímero” o “suspensión” significa sustancialmente una composición de múltiples fases que incluye al menos sólidos de polímero y una fase líquida, siendo el líquido la fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y una olefina polimerizada, tal como polipropileno isotáctico o polietileno. El líquido incluye un diluyente inerte como isobutano, monómero(s) disuelto(s) como propileno o etileno, comonómero(s) opcional(es), agentes de control de peso molecular como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, captadores y otros aditivos de proceso.

Los sistemas catalíticos basados en catalizadores de un solo sitio son conocidos por el experto en la materia. Entre estos catalizadores, se prefieren los catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica, como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y un ligando compuesto por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenil, fluorenilo o sus derivados El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas tiene varias ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen altas actividades y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas. Los metalocenos comprenden un único sitio metálico, que permite un mayor control de la ramificación y la distribución del peso molecular del polímero.

El componente de metaloceno usado para preparar los polipropilenos isotácticos y los polietilenos puede ser cualquier metaloceno puenteado conocido en la técnica. El procedimiento de soporte y los procesos de polimerización se describen en muchas patentes, por ejemplo, en el documento WO2012/001160A2 que se incluye en su totalidad como referencia. Preferiblemente es un metaloceno representado por la siguiente fórmula general:

$$\mu R^1(C_5R^2R^3R^4R^5)\ (C_5R^6R^7R^8R^9)\ MX^1X^2\ \text{(III)}$$

en la que

- el puente R^1 es - $(CR^{10}R^{11})_p$- o -$(SiR^{10}R^{11})_p$- con p = 1 o 2, preferiblemente es -$(SiR^{10}R^{11})$-;

- M es un metal seleccionado de Ti, Zr y Hf, preferiblemente es Zr;

- X^1 y X^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, arilo C_6-C_{15}, alquilarilo con alquilo C_1-C_{10} y arilo C_6-C_{15};

- R^2,R^3,R^4,R^5,R^6,R^7,R^8,R^9,R^{10} y R^{11} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_5-C_7, arilo C_6-C_{15}, alquilarilo con alquilo C_1-C_{10}, arilo C_6-C_{15}, o cualesquiera dos R vecinos pueden formar un anillo C_4-C_{10} saturado o no saturado cíclico; cada R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} y R^{11} pueden a su vez ser sustituidos de la misma manera.

Los componentes de metaloceno preferidos están representados por la fórmula general (III), en la que

- el puente R^1 es $SiR^{10}R^{11}$;

- M es Zr;

- X^1 y X^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidrógeno y alquilo C_1-C_{10}; y

- ($C_5R^2R^3R^4R^5$) y ($C_5R^6R^7R^8R^9$) son indenilo de la fórmula general $C_9R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}R^{16}R^{17}R^{18}R^{19}$, en el que R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_5-C_7, arilo C_6-C_{15}, y alquilarilo con alquilo C_1-C_{10} y arilo C_6-C_{15}, o cualesquiera dos R vecinos pueden formar un anillo C_4-C_{10} cíclico saturado o no saturado;

- R^{10} y R^{11} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_5-C_7, y arilo C_6-C_{15}, o R^{10} y R^{11} pueden formar un anillo C_4-C_{10} cíclico saturado o no saturado; y

- cada R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18} pueden sustituirse a su vez de la misma manera.

Los metalocenos particularmente adecuados son aquellos que tienen simetría C_2 o varios caracterizados por una simetría C_1.

Ejemplos de metalocenos particularmente adecuados son:

- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(2-metil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(3-metil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(3-tert-butil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(3-tert-butil-5-metil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(2,4-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(2-metil-indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(3-metil-indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(3-tert-butil-indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(4,7-dimetil-indenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(tetrahidroindenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(benzindenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(3,3'-2-metil-benzindenil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilanediil-bis(4-fenil-indenil)zirconio,
- dicloruro de etileno-bis(indenil)zirconio,
- dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenil)zirconio,
- dicloruro de isopropilideno-(3-tert-butil-5-metil-ciclopentadienil)(fluorenil) zirconio.

El componente de metaloceno se puede soportar de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica. En el caso de que esté soportado, el soporte usado en la presente invención puede ser cualquier sólido orgánico o inorgánico, particularmente un soporte poroso tal como sílice, talco, óxidos inorgánicos y material de soporte resinoso tal como poliolefina. Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida.

La polimerización de propileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de un sistema catalítico basado en metaloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas conocidas en uno o más reactores de polimerización. El polipropileno isotáctico metaloceno se produce preferiblemente por polimerización en propileno líquido a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 100 C. Preferiblemente, las temperaturas están en el intervalo de 60 °C a 80 °C. La presión puede ser atmosférica o mayor. Es preferiblemente entre 25 y 50 bar. El peso molecular de las cadenas poliméricas, y en consecuencia el flujo de fusión del polipropileno isotáctico metaloceno, se regula principalmente mediante la adición de hidrógeno al medio de polimerización.

Preferentemente, el polipropileno isotáctico metaloceno se recupera de uno o más reactores de polimerización sin tratamiento posterior a la polimerización para reducir su peso molecular y/o reducir su distribución de peso molecular, tal como puede hacerse por degradación térmica o química. Un ejemplo de degradación química es la

reducción de viscosidad por craqueo térmico, en el que el polipropileno isotáctico se hace reaccionar, por ejemplo, con un peróxido orgánico a temperaturas elevadas, por ejemplo, en una extrusora o equipo de granulación.

La polimerización de etileno y uno o más comonómeros opcionales en presencia de un sistema catalítico basado en metaloceno se puede llevar a cabo de acuerdo con técnicas conocidas en uno o más reactores de polimerización. El polietileno de metaloceno de la presente invención se produce preferiblemente mediante polimerización en una suspensión de "catalizador soportado con isobutano-etileno" a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 110 °C, preferiblemente en el intervalo de 60 °C a 110 °C. La presión puede ser atmosférica o mayor. Es preferiblemente entre 25 y 50 bar. El peso molecular de las cadenas de polímero, y en consecuencia el flujo de fusión del polietileno de metaloceno, se regula principalmente mediante la adición de hidrógeno en el medio de polimerización. La densidad de las cadenas de polímero se regula mediante la adición de uno o más comonómeros en el medio de polimerización.

Mezclas

La presente invención se refiere a la mezcla, preferiblemente la mezcla física, de al menos dos resinas de poliolefina diferentes producidas con catalizadores de un solo sitio, preferiblemente catalizadores de metaloceno. Ambas resinas se producen por separado, preferiblemente en reactores separados.

Sorprendentemente, la presente invención encontró que los polipropilenos isotácticos catalíticos de un solo sitio y los polietilenos catalíticos de un solo sitio pueden mezclarse en proporciones específicas para formar composiciones/mezclas que tienen una resistencia al impacto y ductilidad mejoradas sin requerir la adición de ningún compatibilizador.

La invención proporciona mezclas en las que el contenido de polipropileno isotáctico se combina con una relación entre la viscosidad del polipropileno isotáctico mezclado y el polietileno, expresándose dicha relación por el valor α. El contenido en peso de polipropileno isotáctico se define en relación con el peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla.

La invención proporciona mezclas que comprenden un contenido de polipropileno isotáctico que varía de 25 a 55 por ciento en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno contenido en la mezcla, y en el que el al menos un polietileno catalizador de un solo sitio y él al menos un catalizador se selecciona de polipropileno isotáctico de un solo sitio para cumplir la relación:

$$MFI_{PP} = \alpha\ MI2_{PE} \quad (I)$$

con α que varía de 2,0 a 9,0, $MI2_{PE}$ es el índice de flujo de fusión del polietileno medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y MFI_{PP} es el índice de flujo de fusión del polipropileno isotáctico medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Si α es superior a 9,0 o inferior a 2,0, la mezcla puede no mostrar la mejora deseada en ductilidad y en las propiedades de impacto. En una realización, α oscila entre 4,0 y 8,0.

En una realización, α es como máximo 8,5, preferiblemente como máximo 8,0, más preferiblemente como máximo 7,5 y/o α es al menos 2,5, preferiblemente al menos 3,0, más preferiblemente al menos 3,5, e incluso más preferiblemente al menos 4,0.

Sorprendentemente, tales mezclas muestran propiedades mejoradas de caída de peso a 23 °C en comparación con las mezclas con polietileno producido con un catalizador que no es un catalizador de un solo sitio. Otra sorpresa es el mecanismo de falla. De hecho, solo se observan roturas dúctiles a 23 °C para las mezclas de la invención, mientras que las mezclas comparativas con polietileno no producido con un catalizador de un solo sitio muestran una mezcla de roturas dúctiles y frágiles o solo roturas frágiles.

En una realización, las mezclas de la presente invención comprenden como máximo el 53 % en peso de polipropileno con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla, preferiblemente como máximo 50 % en peso, más preferiblemente como máximo 48 % en peso e incluso más preferiblemente como máximo 45 % en peso.

En una realización, las mezclas de la presente invención comprenden al menos 30 % en peso de polipropileno con respecto al peso total de polietileno y polipropileno isotáctico contenido en la mezcla, preferiblemente al menos 35 % en peso, preferiblemente al menos 40 % en peso.

Preferiblemente, las mezclas de la invención muestran un índice de ductilidad de al menos 35 %, preferiblemente de al menos 40 %. El índice de ductilidad se determina a 23 °C y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de ductilidad (\%)} = \frac{E(ruptura) - E(pico)}{E(ruptura)} x100 \quad (II)$$

en donde E(ruptura) es la energía promedio de peso descendente en la ruptura (en julios) y E(pico) es la energía promedio de peso descendente en el pico (en julios). Este índice de ductilidad se calcula utilizando los resultados experimentales de impacto de peso decreciente.

En una realización, el polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio y el polietileno catalizador de un solo sitio se producen en una secuencia de reactores, uno o más reactores para la producción de polipropileno isotáctico y/o uno o más reactores para la producción de polietileno. Preferiblemente, la resina de polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio y la resina de polietileno catalizador de un solo sitio se mezclan físicamente en un dispositivo para fundir y mezclar dichas resinas seleccionadas de un mezclador, un extrusor o una combinación de los mismos. Por ejemplo, dicho dispositivo es un extrusor y/o un mezclador. Preferiblemente el dispositivo es una extrusora. Una extrusora preferida es un tornillo gemelo de rotación. Un mezclador preferido es un tornillo doble contrarrotatorio.

Las mezclas de acuerdo con la invención resultan de la mezcla de:

- una resina de polipropileno isotáctica catalítica de un solo sitio con una resina de polietileno catalítica de un solo sitio; o

- una resina de polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio con dos o más resinas de polietileno catalítico de un solo sitio de diferente índice de fusión y/o de diferente densidad; o

- dos o más resinas de polipropileno isotácticas catalizadoras de un solo sitio de diferente índice de fusión y/o de diferente contenido de comonómero con una resina de polietileno catalítica de un solo sitio; o

- dos o más resinas de polipropileno isotácticas catalizadoras de un solo sitio de diferente índice de fusión y/o contenido de comonómero con dos o más resinas de polietileno catalizadoras de un solo sitio de diferente índice de fusión y/o densidad.

Cuando las mezclas contienen dos o más resinas de polipropileno isotácticas catalíticas de un solo sitio de diferente índice de fusión, el MFI_{PP} a considerar es la MFI medida en la mezcla de dichas dos o más resinas de polipropileno isotácticas catalíticas de un solo sitio. Por lo tanto, para determinar el contenido de polipropileno isotáctico en la mezcla de acuerdo con la invención, el experto en la materia puede mezclar las dos o más resinas de polipropileno isotáctico en un primer paso y luego determinar el MFI_{PP} de la mezcla resultante de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

De manera similar, cuando las mezclas contienen dos o más resinas de polietileno catalítico de un solo sitio de diferente índice de fusión, el $MI2_{PE}$ a considerar es el MI2 medido en la mezcla de dichas dos o más resinas de polietileno catalizador de un solo sitio. Por lo tanto, para determinar el contenido de polipropileno isotáctico en la mezcla de acuerdo con la invención, el experto en la materia puede mezclar las dos o más resinas de polietileno en un primer paso y luego determinar el$MI2_{PE}$ de la mezcla resultante de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

En una realización, las mezclas de acuerdo con la invención también contienen polímeros catalizados de un solo sitio, tales como polipropileno isotáctico catalizado de un solo sitio y/o polietileno catalizado de un solo sitio.

Cuando el polipropileno isotáctico catalizado de un sitio no único está presente en la mezcla, por ejemplo, polipropileno isotáctico catalizado por Ziegler-Natta, el contenido de polipropileno isotáctico en porcentaje en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla es la suma del contenido de polipropileno isotáctico catalizado de un solo sitio y polipropileno isotáctico catalizado de un solo sitio.

Cuando el polipropileno isotáctico catalizado en un sitio no único está presente en la mezcla, su contenido en porcentaje en peso es como máximo 10 % en peso, preferiblemente como máximo 5 % en peso, más preferiblemente como máximo 2 % en peso con respecto al peso total de tanto el polietileno como el polipropileno isotáctico contenidos en la mezcla.

En una realización preferente, todo el polipropileno isotáctico contenido en la mezcla es polipropileno isotáctico catalizado de un solo sitio. Por lo tanto, la mezcla carece de polipropileno isotáctico producido por un catalizador distinto de los catalizadores de un solo sitio; preferiblemente la mezcla carece de polipropileno isotáctico producido por un catalizador distinto de los catalizadores de metaloceno.

Cuando el polietileno catalizado en un sitio no único está presente en la mezcla, por ejemplo, polietileno catalizado por Ziegler-Natta, su contenido en porcentaje en peso es como máximo 10 % en peso, preferiblemente como máximo 5 % en peso, más preferiblemente como máximo 2 % en peso con relación al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla.

En una realización preferente, todo el polietileno contenido en la mezcla es polietileno catalizado de un solo sitio. Por lo tanto, la mezcla carece de polietileno producido por un catalizador distinto de los catalizadores de un solo sitio;

preferiblemente la mezcla carece de polietileno producido por un catalizador distinto de los catalizadores de metaloceno.

En una realización, el polietileno y/o el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular bimodal.

En una realización preferente, el polietileno y/o el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular monomodal.

En una realización, tanto el polietileno como el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular Mw/Mn de como máximo 5, preferiblemente de como máximo 4, más preferiblemente de como máximo 3,5; y/o de al menos 2,0, preferiblemente de al menos 2,1.

Con preferencia, las mezclas de acuerdo con la invención resultan de la mezcla de una resina de polipropileno isotáctico de metaloceno con una resina de polietileno de metaloceno.

En una realización, el al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio en la mezcla es una composición basada en polipropileno isotáctico que comprende al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio y de 0,1 a 30 % en peso de un polipropileno sindiotáctico de acuerdo con el peso total de la composición isotáctica a base de polipropileno. En tal caso, el componente de metaloceno para preparar el polipropileno sindiotáctico puede ser el descrito en el documento US6184326, con técnicas de soporte tales como en el documento WO2012/001160.

La presente invención abarca etapas para preparar la resina de polipropileno isotáctica y/o la resina de polietileno. Las resinas se preparan preferiblemente, en uno o más reactores, ya sea en fase gaseosa, en masa o en suspensión. El polietileno se produce preferiblemente en proceso de suspensión o fase gaseosa y el polipropileno isotáctico se produce preferiblemente en proceso en volumen. Para procesos en suspensión y en volumen, los reactores utilizados pueden ser reactores de circuito simple o reactores de circuito doble.

Sin estar vinculado a una teoría, se cree que el contenido de polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla junto con la relación del índice de fusión entre los componentes. de las mezclas inventivas, permite obtener mezclas co-continuas La ausencia de transferencia de tensión impuesta a través de una interfaz en una morfología co-continua se presenta en la literatura como una forma de obtener buenas propiedades mecánicas. Se sabe que las mezclas co-continuas mejoran la resistencia al impacto y la resistencia a la tracción del producto resultante en comparación con las mezclas con morfología dispersa. Sin embargo, la existencia de una morfología co-continua no es suficiente para explicar las interesantes propiedades mecánicas medidas en las mezclas de la invención. De hecho, las mezclas comparativas con polietileno no producido con un catalizador de un solo sitio también pueden mostrar dicha morfología co-continua pero no dichas mejoras en las propiedades mecánicas de baja temperatura.

En una realización, el polipropileno isotáctico y el polietileno están en fases co-continuas en las mezclas de la invención.

Ventajosamente, las mezclas de la invención carecen de compatibilizadores tales como polímeros modificados (funcionalizados) (por ejemplo, polipropileno injertado con anhídrido maleico o polietileno injertado con anhídrido maleico), acetato de etilenovinilo injertado con ácido maleico, copolímero de etileno-octeno (POE) , caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), compuesto de bajo peso molecular que tiene grupos polares reactivos, o cualquier mezcla de los mismos.

Por lo tanto, en una realización, el procedimiento de la invención no tiene ninguna etapa de mezclar un compatilizador seleccionado de polipropileno injertado con anhídrido maleico, polietileno injertado con anhídrido maleico, etileno-acetato de vinilo injertado con anhídrido maleico, copolímero de etileno-octeno (POE), caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno dieno (EPDM) estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o cualquier mezcla de los mismos, junto con dicho al menos un polipropileno isotáctico y/o dicho al menos un polietileno.

Sin embargo, en una realización, la resina de polipropileno isotáctica y/o la resina de polietileno y/o la mezcla inventiva también pueden comprender aditivos, tales como a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz, captadores de ácido, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes nucleantes y colorantes. Se puede encontrar una descripción general de dichos aditivos en el Plastics Additives Handbook, ed. H. Zweifel, 5a edición, 2001, Hanser Publishers, Anexo 3, páginas 181-212.

Opcionalmente, la mezcla comprende además de 0,1 % en peso a 50 % en peso con respecto al peso total de la mezcla, de una carga.

La carga preferida es uno o más seleccionados de material de refuerzo, pigmentos, escamas metálicas, escamas de vidrio, vidrio molido, esfera de vidrio y carga mineral como talco, wollastonita, carbonato de calcio, mica, silicatos, caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos.

El material de refuerzo preferido comprende una o más fibras seleccionadas entre orgánicas o inorgánicas tales como fibras de vidrio, metal, cerámica, grafito, nanotubos de carbono, bambú y polímeros orgánicos tales como poliésteres y nilones, por ejemplo, aramidas, en forma filamentosa, todos los cuales están disponibles comercialmente. Si se agrega un material de refuerzo, el material de refuerzo comprende preferiblemente fibras de vidrio o nanotubos de carbono.

Los pigmentos preferidos incluyen sustancias orgánicas e inorgánicas y son uno o más seleccionados de entre negro de carbón, TiO_2, ZnO, óxidos de cromo, óxidos de hierro, pigmentos azoicos, ftalocianinas, quinacridonas, pigmentos de perileno, derivados de naftaleno, líneas isoindo, pigmentos de antraquinona.

Las mezclas de la presente invención pueden transformarse en artículos mediante un procedimiento de transformación seleccionado del grupo que comprende termoformado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, rotomoldeo, moldeo por soplado e inyección y moldeo por soplado, inyección y estirado. Preferiblemente, el procedimiento de transformación es el moldeo por inyección. Los artículos de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en partes de automóviles, embalajes alimenticios o no alimenticios, embalajes de retorta, artículos para el hogar, tapas, cierres, embalajes de medios, dispositivos médicos y paquetes de farmacopea. También pueden contener una o más articulaciones.

Las mezclas de acuerdo con la invención se pueden utilizar para cualquier artículo que se produzca por moldeo por inyección. El proceso de moldeo por inyección comprende las etapas de:

(a) mezclar el polipropileno isotáctico catalítico de un solo sitio y el polietileno catalítico de un solo sitio en proporciones definidas para producir una mezcla de poliolefina de acuerdo con la invención;

(b) fundir dicha mezcla de poliolefina, y

(c) inyectar la mezcla de poliolefina fundida de la etapa (b) en un molde de inyección para formar un artículo moldeado por inyección.

En la etapa (a), la mezcla se obtiene mediante una polimerización de las dos poliolefinas en una secuencia de reactores, mediante una combinación seca o mediante una granulación preliminar de la combinación.

El moldeo por inyección se realiza utilizando procedimientos y equipos bien conocidos por el experto en la materia.

La presente invención también se refiere al uso de las mezclas de acuerdo con la presente invención para fabricar artículos moldeados y, en particular, para la fabricación de artículos moldeados por inyección. Los detalles y realizaciones descritos anteriormente en relación con las mezclas de la invención también se aplican al uso de acuerdo con la presente invención.

En particular, los ejemplos de artículos producidos a partir de las mezclas de la invención pueden ser tazas, tinas, cubos, cubos, juguetes, electrodomésticos, recipientes, tapas, cierres y cajas, por nombrar solo algunos.

Las mezclas inventivas son particularmente adecuadas para piezas de automóviles. Por lo tanto, dichas mezclas pueden usarse para producir piezas de automóviles tales como piezas interiores como paneles de puertas; paneles de instrumentos; consolas Adornos de pilares A, B y C; protectores de asiento; conductos de aire; listas de puertas; molduras de puerta; contenedores de bolsas de aire y otros. Las partes del automóvil también incluyen partes exteriores como paneles de la carrocería, parachoques, paneles basculantes, listas de puertas, alféizares laterales, cubiertas de capó y otros.

Con preferencia, los artículos producidos a partir de las mezclas de la invención no son películas y/o no fibras y/o membranas.

Procedimientos de prueba

El índice de flujo de fusión ($MI2_{PE}$) de la composición de polietileno o polietileno se determina de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

El índice de flujo de fusión (MFI_{PP}) de la composición de polipropileno o polipropileno se determina de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

Los pesos moleculares se determinan por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) a alta temperatura (145 °C). Una muestra de polipropileno de 10 mg se disuelve a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno (grado técnico) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el GPC-IR de Polymer Char son:

• Volumen de inyección: +/- 0,4 ml;

• Preparación automática de la muestra y temperatura del inyector: 160 °C;

• Temperatura de la columna: 145 °C;

• Temperatura del detector: 160 °C;

• Conjunto de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E;

• Velocidad de flujo: 1 ml/min;

• Detector: detector infrarrojo IR5 (2800-3000 cm^{-1});

• Calibración: estándares estrechos de poliestireno (disponibles en el mercado);

• Cálculo para polipropileno: basado en la relación Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PP}) = \log_{10}(M_{PS}) - 0{,}25323$); cortado en el extremo de bajo peso molecular a $M_{PP} = 1000$;

• Cálculo para polietileno: basado en la relación Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0{,}965909 \times \log_{10}(M_{PS}) - 0{,}28264$); cortado en el extremo de bajo peso molecular en $M_{PE} = 1000$.

Los promedios de peso molecular utilizados para establecer relaciones de peso molecular/propiedad son el peso molecular promedio en número (M_n), promedio en peso (M_w) y promedio z (M_z). Estos promedios se definen mediante las siguientes expresiones y se determinan a partir del M_i calculado:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

Aquí N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen un peso molecular M_i. La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios de los cromatogramas SEC. h_i es la altura (de la línea de base) de la curva de SEC en la $i_{ésima}$ fracción de elución y M_i es el peso molecular de las especies que eluyen en este incremento.

La distribución de peso molecular (MWD) se calcula entonces como Mw/Mn.

El análisis RMN ^{13}C se realiza usando un espectrómetro de RMN Bruker de 400 MHz o 500 MHz en condiciones tales que la intensidad de la señal en el espectro es directamente proporcional al número total de átomos de carbono contribuyentes en la muestra. Dichas condiciones son bien conocidas por la persona experta e incluyen, por ejemplo, tiempo de relajación suficiente, etc. En la práctica, la intensidad de una señal se obtiene a partir de su integral, es decir, el área correspondiente. Los datos se obtienen mediante el desacoplamiento de protones, 2000 a 4000 escaneos por espectro con 10 mm a temperatura ambiente o 240 escaneos por espectro con una criosonda de 10 mm, un retraso de repetición de pulso de 11 segundos y un ancho espectral de 25000 Hz (+/- 3000 Hz). La muestra se prepara disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99 %, grado espectroscópico) a 130 °C y agitación ocasional para homogeneizar la muestra, seguido de la adición de hexadeuterobenceno (C_6D_6, grado espectroscópico) y una pequeña cantidad de hexametildisiloxano (HMDS, 99,5+ %), con HMDS como estándar interno. Para dar un ejemplo, se disuelven aproximadamente 200 mg a 600 mg de polímero en 2,0 ml de TCB, seguido de la adición de 0,5 ml de C_6D_6 y de 2 a 3 gotas de HMDS.

Después de la adquisición de datos, los cambios químicos se refieren a la señal del estándar interno HMDS, al que se le asigna un valor de 2,03 ppm.

La isotacticidad se determina mediante análisis RMN ^{13}C en el polímero total. En la región espectral de los grupos metilo, las señales correspondientes a las pentadas de mmmm, mmmr, mmrr y mrrm se asignan utilizando datos publicados, por ejemplo, A. Razavi, Macromol. Symp., Vol. 89, páginas 345-367. Solo se tienen en cuenta las pentadas de mmmm, mmmr, mmrr y mrrm debido a la débil intensidad de las señales correspondientes a las pentadas restantes. Para la señal relacionada con la pentada mmrr, se realiza una corrección por su superposición

con una señal de metilo relacionada con las inserciones 2,1. El porcentaje de pentadas de mmmm luego se calcula de acuerdo con

$$\% \text{ mmmm} = AREA_{mmmm} / (AREA_{mmmm} + AREA_{mmmr} + AREA_{mmrr} + AREA_{mrrm}) \bullet 100$$

El contenido de comonómero de un polipropileno o de un polietileno se determina por análisis RMN ^{13}C de gránulos de acuerdo con el procedimiento descrito por G.J. Ray et al. en Macromolecules, vol. 10, No. 4, 1977, p. 773-778.

Porcentaje de inserciones 2,1 para un homopolímero de propileno: las señales correspondientes a las inserciones 2,1 se identifican con la ayuda de datos publicados, por ejemplo, H.N. Cheng, J. Ewen, Makromol. Chem., Vol. 190, 1989, p. 1931-1940. Una primera área, AREA1, se define como el área promedio de las señales correspondientes a las inserciones 2,1. Una segunda área, AREA2, se define como el área promedio de las señales correspondientes a las inserciones 1,2. La asignación de las señales relacionadas con las inserciones 1,2 es bien conocida por la persona experta y no necesita explicarse más a fondo. El porcentaje de inserciones 2,1 se calcula de acuerdo con:

inserciones 2,1 (en %) = ÁREA1/(ÁREA1 + ÁREA2) *x* 100

con el porcentaje en inserciones 2,1 se da como el porcentaje molar de propileno insertado 2,1 con respecto al propileno total.

El porcentaje de inserciones 2,1 para un copolímero aleatorio de propileno y etileno se determina mediante dos contribuciones:

A. el porcentaje de inserciones 2,1 como se definió anteriormente para el homopolímero de propileno, y

B. el porcentaje de inserciones 2,1, en el que los vecinos de propileno insertado 2,1 y etileno

así el porcentaje total de inserciones 2,1 corresponde a la suma de estas dos contribuciones. Las asignaciones de la señal para el caso (B) pueden realizarse utilizando espectros de referencia o haciendo referencia a la literatura publicada.

Las temperaturas de fusión T_m se determinaron de acuerdo con ISO 3146 en un instrumento DSC Q2000 por TA Instruments. Para borrar el historial térmico, las muestras se calientan primero a 200 °C y se mantienen a 200 °C durante un período de 3 minutos. Las temperaturas de fusión informadas $T_{fundido}$ se determinan luego con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/min.

La densidad se determina de acuerdo con ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

El módulo de flexión y las propiedades de impacto Izod con muescas se miden en muestras de tipo A1 (ISO 20753) preparadas de acuerdo con la norma ISO 1873-2.

El módulo de flexión se midió a 23 °C de acuerdo con ISO 178.

La resistencia al impacto Izod con muesca se midió a 23 °C y -20 °C de acuerdo con ISO 180.

Las propiedades de impacto de la caída de peso se miden en el tipo D12 (ISO 20753) – cuadrado [(60 ± 2) mm - espesor: (2,0 ± 0,1) mm] - preparado de acuerdo con la norma ISO 1873-2.

El peso descendente se midió a 23 °C y -20 °C de acuerdo con el estándar ISO 6603-2. Las muestras se utilizan con un soporte anular (40 ± 2) mm de diámetro. Las pruebas se realizan en un equipo Instron (anteriormente Ceast) Fractovis (referencia 7526) con percutores y transductor de carga piezoeléctrico. Los datos se recopilan gracias a una interfaz tipo DAS 16000 y se tratan mediante software.

Se analizan al menos 5 muestras para cada polímero (de acuerdo con la norma ISO 6603-2).

Se realizó el análisis por microscopio electrónico de barrido (SEM). Este análisis se describe en varios documentos como “Preparation des echantillons pour MEB et microanalyse” - Philippe Jonnard (GNMEBA) - Ciencias EDP o “Polymer Microscopy” - Linda C. Sawyer y David T. Grubb - Ed. Chaoman y Hall.

El procedimiento utilizado corresponde a un tratamiento llamado “coloración” o “etiquetado selectivo”. El objetivo es un aumento del contraste entre varios componentes durante la observación. Esto se realiza gracias a la fijación de metales pesados en fases de muestra específicas. En la microscopía electrónica de barrido, dicho procedimiento aporta un contraste más fuerte, especialmente teniendo en cuenta los electrones retrodifundidos. Los principales metales pesados utilizados son a base de osmio (OsO_4) o a base de rutenio (RuO_4). El tratamiento de metales pesados puede realizarse en fase líquida o en fase gaseosa. Para el polietileno, se utilizó RuO_4. Tal tratamiento amplifica el contraste entre las fases amorfas y cristalinas. El tratamiento con RuO_4 es menos selectivo que el tratamiento con OsO_4. Por lo tanto, se requiere un estudio cinético para mantener un etiquetado selectivo (todas las fases se etiquetarán después de un tratamiento con RuO_4 demasiado largo).

Para resaltar la dispersión de polietileno en polipropileno isotáctico, las observaciones se realizan en una muestra cortada por crio-microtona. La superficie preparada se etiqueta con RuO_4, que se fijará en fase de polietileno. Tan pronto como finalice el etiquetado, la fase de polietileno aparecerá claramente al considerar los electrones retrodifundidos y la dispersión de fase se identificará claramente.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la invención.

Ejemplos:

Tabla 1: Caracterización de polímeros

	Unidad	miPP1	mPE1	mPE2	PE3
MFI (230 °C, 2.16 kg)	g/10 min	14,70	-	-	-
MFI (190 °C, 2.16 kg)	g/10 min	-	2,0	3,5	2,3
Densidad	g/cm^3	0,905	0,918	0,918	0,923
Izod con muesca a 23 °C	kJ/m^2	2,78	Sin ruptura	n,d,	Sin ruptura
Izod con muesca a -20 °C	kJ/m^2	1,76	Sin ruptura	n,d,	13,96
Peso en descenso E(ruptura) a 23 °C	J	0,56	8,02	9,89	7,99
Peso en descenso E(ruptura) a -20 °C	J		12,10	n,d,	12,10
Módulo de flexión	MPa	1300	159	n,d,	187
Temperatura de fusión	°C	152	110,4	108,5	110,0
Mw	Dalton		69000	67300	79800
Mw/Mn	-		2,6	2,6	5,4
n.d. = no determinado					

Se mezcló un polipropileno de metaloceno ($M_{PP}1$) con tres polietilenos diferentes MPE1, MPE2 y PE3. El polipropileno de metaloceno utilizado fue un polipropileno homopolímero isotáctico comercializado por TOTAL® con el nombre “Lumicene® MR2002”. Lumicene® MR2002 es un grado monomodal. El catalizador de metaloceno se ha usado para la producción de MPE1 y MPE2, mientras que el PE3 se produjo usando producción radicalar de alta presión. MPE1 y MPE2 correspondieron respectivamente a los grados M1820 y M1835 comercialmente disponibles de TOTAL®. Se usó PE3 para producir mezclas comparativas. PE3 correspondía al grado LDPE 1022 FN24 disponible comercialmente de TOTAL®.

Las características de los polímeros usados en el ejemplo se dan en la tabla 1. A partir de esta tabla, los valores α de la mezcla se pueden calcular y son los siguientes:

- Mezcla miPP1 - MPE1: $\alpha = 7.35$
- Mezcla miPP1 - MPE2: $\alpha = 4.2$
- Mezcla miPP1 - PE3: $\alpha = 6.39$

Las mezclas se combinaron en la extrusora de doble tornillo Leistriz ZSE 18HPe en las siguientes condiciones:

- diámetro del tornillo: 18 mm
- relación longitud/diámetro del tornillo = 40
- perfil de temperatura impuesto a lo largo del tornillo (en °C): 200 - 210 - 215 - 220 - 220 - 215 - 210 - 210 (esta última temperatura es la impuesta en la matriz)
- velocidad del tornillo: 250 rpm
- velocidad de alimentación: 2,0 kg/h

En tales condiciones, el par medido es regularmente del orden de 40 Nm.

Para las evaluaciones de propiedades mecánicas, las mezclas se inyectaron en la prensa DR BOY 22A tanto en barras de tracción como en muestras de cuadrados de 1 mm. Las mezclas de medidas reológicas se realizaron a 230 °C. La Tabla 2 presenta la especificidad de las composiciones de mezcla.

Tabla 2: Composición de mezclas

	miPP1	mPE1	mPE2	PE3 (comp)
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
B1	25	75	-	-
B2	35	65		
B3	45	55	-	-
B4	50	50	-	-
B5	55	45	-	-
B6	65	35	-	-
B7	75	25	-	-
B8	45	-	55	-
B9	50	-	50	-
B10	55	-	45	-
B11	10	-	-	90
B12	25	-	-	75
B13	45	-	-	55
B14	55	-	-	45
B15	65	-	-	35
B16	75			25

Las propiedades obtenidas en las mezclas resultantes se presentan en las tablas 3 a 5.

Tabla 3: Propiedades de las mezclas

	MFI 230 °C/2,16 kg	Módulo de flexión
	g/10 min	MPa
B1	5,90	386
B2	6,50	546
B3	7,60	665
B4	8,34	736
B5	9,00	814

(continuación)

	MFI 230 °C/2,16 kg	Módulo de flexión
B6	9,90	917
B7	11,10	1019
B8	10,40	676
B9	10,80	714
B10	11,00	778
B11	4,90	n.d.
B12	6,00	432
B13	8,90	629
B14	10,30	749
B15	12,00	869
B16	13,60	1000
n.d.: no determinado		

A partir de los resultados de la tabla 3, se puede ver que la temperatura de fusión y el módulo de flexión se mantuvieron al mismo nivel entre las mezclas inventivas y comparativas. Las diferencias observadas resultan del material de polietileno de partida.

Tabla 4: Propiedades de impacto y ductilidad a 23 °C

	Izod a 23 °C	Peso en descenso E(ruptura) a 23 °C	dúctil/frágil a 23 °C	Índice de Ductilidad a 23 °C
	kJ/m^2	J		%
miPP1	**2,78**	**0,56**	**0/0/5**	**7,14**
B1	66,62	9,80	5/0/0	49,8
B2	66,15	10,26	5/0/0	50,5
B3	28,02	10,59	5/0/0	47,8
B4	17,79	10,84	5/0/0	48,1
B5	7,16	11,25	5/0/0	48,2
B6	4,49	11,39	5/0/0	47,7
B7	3,77	12,44	5/0/0	46,8
mPE1	**Sin ruptura**	**8,02**	**5/0/0**	**43,6**
B8	34,19	10,56	5/0/0	49,3
B9	19,70	10,82	5/0/0	49,3
B10	12,30	10,82	5/0/0	47,6
mPE2	**n.d.**	**9,89**	**dúctil**	**61,4**

(continuación)

	Izod a 23 °C	Peso en descenso E(ruptura) a 23 °C	dúctil/frágil a 23 °C	Índice de Ductilidad a 23 °C
	kJ/m^2	J		%
B12	59,88	6,17	2/3/0	33,4
B13	3,92	3,61	0/2/3	11,3
B14	3,53	4,70	0/1/4	9,1
B15	2,94	5,14	0/0/5	6,8
B16	2,80	4,67	0/0/5	4,7
PE3	**Sin ruptura**	**7.99**	**5/0/0**	**41.0**

Como se puede ver en la tabla 4, se observan resultados sorprendentes con respecto al descenso de peso a una propiedad de impacto de 23 °C. Se puede observar un efecto sinérgico entre miPP y M_{PE}, de modo que la energía de ruptura para las mezclas inventivas B1 a B10 muestra valores más altos que los de los componentes de la mezcla tomados solos. Este efecto sinérgico no se logra para las mezclas comparativas B12 a B16 (es decir, con miPP y PE).

También para las mezclas inventivas B1 a B10, solo se observan roturas dúctiles y el índice de ductilidad siempre es superior al 40 %. Estos buenos resultados se logran con un contenido de M_{PE} tan bajo como 25 % en peso solo en la mezcla (ver B7). Por el contrario, para las mezclas comparativas no se observa rotura dúctil con un contenido de 35 % en peso de PE (véase B15) o inferior (véase B16). El índice de ductilidad siempre es inferior al 35 %.

La figura 1 muestra las curvas para la caída de peso a 23 °C - Energía en la rotura (J) en función del contenido de peso de miPP en las mezclas.

La resiliencia Izod con muescas a 23 °C también es más interesante cuando se consideran mezclas con grados de polietileno de metaloceno en lugar de mezclarse con grados de LDPE. Esto es especialmente visible para el contenido de miPP que varía entre 35 y 55 % en peso, como se puede ver en la Figura 2.

El índice de ductilidad se determina a 23 °C y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de ductilidad (\%)} = \frac{E(ruptura) - E(pico)}{E(ruptura)} x100 \text{ (IV)}$$

en la que E(ruptura) es la energía promedio de peso descendente en la ruptura (en julios) como se determina a 23 °C y E(pico) es la caída de energía media en peso en el pico (en julios) determinada a 23 °C.

Por defecto, un índice de ductilidad menor o igual a 10 está asociado con “ruptura frágil”; un valor que oscila entre 10 y 35 corresponde a una ruptura intermedia; por encima de 35, la ruptura es dúctil.

Tabla 5: Propiedades de impacto y ductilidad a -20 °C

	Izod a -20 °C	Peso en descenso E(ruptura) at -20 °C	dúctil/frágil a -20 °C	Índice de ductilidad a -20 °C
	kJ/m^2	J		%
B1	65.61	13.77	5/0/0	43.5
B2	6.02	14.11	5/0/0	43.0
B3	3.23	14.67	5/0/0	41.9
B4	3.08	13.23	0/5/0	35.0
B5	3.24	10.20	0/5/0	20.0
B6	2.59	6.11	0/0/5	5.4

(continuación)

	Izod a -20 °C	Peso en descenso E(ruptura) at -20 °C	dúctil/frágil a -20 °C	Índice de ductilidad a -20 °C
	kJ/m^2	J		%
B7	2.25	5.99	0/0/5(1)	5.3
B8	3.49	14.37	5/0/0	41.4
B9	2.87	12.88	0/5/0	32.5
B10	2.72	11.49	0/5/0	27.4
B12	4,70	n.d.	n.d.	n.d.
B13	2,22	n.d.	n.d.	n.d.
B14	1,83	n.d.	n.d.	n.d.
B15	1,43	n.d.	n.d.	n.d.
B16	1,51	n.d.	n.d.	n.d.
(1) Medido a 0 °C n.d. = no determinado				

Para las mezclas de la invención, con un contenido de miPP de 45 % en peso o inferior, el impacto del peso descendente sigue siendo dúctil, se observa un comportamiento intermedio con un contenido de miPP mayor que varía entre 50 y 55 % en peso, y se observan frágiles roturas para mayores contenidos miPP. Tales comportamientos son mejores que los de las mezclas comparativas. De hecho, como se observaron roturas intermedias y frágiles a 23 °C, no hay posibilidad de obtener roturas dúctiles a -20 °C.

Para las propiedades de izod con muescas a -20 °C, el interés por los grados de M_{PE} dentro de las mezclas también se confirma como se muestra en la Figura 3.

El índice de ductilidad se determina a -20 °C y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de ductilidad (\%)} = \frac{E(ruptura) - E(pico)}{E(ruptura)} x100 \text{ (IV)}$$

en la que E(ruptura) es la energía promedio de peso descendente en la ruptura (en julios) según se determina a -20 °C y E(pico) es la energía promedio de peso descendente en el pico (en julios) según se determina a -20 °C.

Por defecto, un índice de ductilidad menor o igual a 10 está asociado con “ruptura frágil”; un valor que oscila entre 10 y 35 corresponde a una ruptura intermedia; por encima de 35, la ruptura es dúctil.

La co-continuidad de las fases en la mezcla de la invención se ha evidenciado en las figuras 4 y 5, usando el enfoque reológico, para las mezclas que comprenden un contenido de polipropileno isotáctico que varía de 25 a 55 por ciento en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno contenido en la mezcla.

Estas figuras presentan la evolución del módulo elástico y de “tan δ” a 1 rad/s en función Comparison of Methods for the Detection of Cocontinuity in Poly(ethylene oxide)/Polystyrene Blends” J.A. GALLOWAY y C.W. MACOSKO en POLYMER INGINEERING AND SCIENCE, ABRIL 2004, vol. 44, No. 4 como muy sensible (entre criterios reológicos) para resaltar el rango de morfología co-continua. Usando esta representación, los límites de composición que delimitan la morfología co-continua corresponden a los máximos locales de G' = f(contenido de iPP). Por lo tanto, se observa claramente una morfología co-continua para la mezcla inventiva y en particular para las mezclas Lumicene® LLDPE M1820-MR2002 que contienen un contenido de polietileno/polipropileno que varía entre 25 % en peso y 55 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de al menos un catalizador de polietileno de un solo sitio y al menos un polipropileno isotáctico de catalizador de un solo sitio **caracterizado porque** la mezcla:

- comprende un contenido de polipropileno isotáctico que varía del 25 al 55 por ciento en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno contenidos en la mezcla, y **porque**:

- el al menos un catalizador de polietileno de un solo sitio y el al menos un polipropileno isotáctico de catalizador de un solo sitio se seleccionan para cumplir la relación:

$$MFI_{PP} = \alpha\ MI2_{PE}\ (I)$$

con α que varía de 2,0 a 9,0, $MI2_{PE}$ es el índice de fluidez del polietileno medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y MFI_{PP} es el índice de fluidez del polipropileno isotáctico medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** α es:

- como máximo 8,5, preferiblemente como máximo 7,5, y/o

- al menos 3,0, preferiblemente al menos 4,0.

3. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el contenido de polipropileno isotáctico es:

- como máximo 50 % en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla, y/o

- al menos 30 % en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno isotáctico contenido en la mezcla.

4. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** tanto el polietileno como el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular Mw/Mn de como máximo 5 y/o de al menos 2,1.

5. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el polietileno tiene un MI2 de al menos 1,5 g/10 min medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

6. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el polipropileno isotáctico tiene un MFI_{PP} de al menos 10 g/10 min, preferiblemente de al menos 12 g/10 min, más preferiblemente de al menos 14 g/10 mín. medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

7. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el polietileno y/o el polipropileno isotáctico tienen una distribución de peso molecular monomodal.

8. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio en la mezcla es una composición a base de polipropileno isotáctico que comprende al menos un polipropileno isotáctico catalizado por catalizador de un solo sitio y de 0,1 a 30 % en peso de un polipropileno sindiotáctico en base al peso total de la composición isotáctica a base de polipropileno.

9. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la mezcla comprende además de 0,1 % en peso a 50 % en peso de una carga de acuerdo con el peso total de la mezcla, preferiblemente la carga comprende uno o más materiales de refuerzo seleccionados de fibras de vidrio y nanotubos de carbono.

10. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el polipropileno isotáctico y el polietileno están en fases co-continuas.

11. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la mezcla tiene un índice de ductilidad determinado a 23 °C de al menos 35 %, preferiblemente al menos 40 %, calculándose el índice de ductilidad con la siguiente ecuación (II):

$$\text{Índice de ductilidad (\%)} = \frac{E(ruptura) - E(pico)}{E(ruptura)}\ x100\ (II)$$

en la que E(ruptura) es la energía promedio de peso descendente en la ruptura determinada a 23 °C y E(pico) es la energía promedio de peso descendente en el pico determinado a 23 °.

12. Artículo producido a partir de la mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, preferiblemente

- el artículo es un artículo termoformado o un artículo moldeado seleccionado de artículo moldeado por inyección, artículo moldeado por compresión, artículo rotomoldeado, artículo moldeado por soplado por inyección, y artículo moldeado por soplado estirado por inyección, y/o

- el artículo se selecciona del grupo que consiste en piezas de automóviles, embalajes alimenticios o no alimenticios, embalajes de retorta, artículos para el hogar, tapas, cierres, embalajes de medios, dispositivos médicos y paquetes de farmacopea.

13. Procedimiento de producción de una mezcla que comprende las etapas de:

- proporcionar al menos un polipropileno isotáctico producido en presencia de un catalizador de un solo sitio en uno o más reactores;

- proporcionar al menos un polietileno producido en presencia de un catalizador de un solo sitio en uno o más reactores;

- mezclar dicho al menos un polipropileno isotáctico junto con dicho al menos un polietileno para producir una mezcla que comprende un contenido de polipropileno isotáctico que varía del 25 al 55 por ciento en peso con respecto al peso total tanto del polietileno como del polipropileno contenido en la mezcla, en el que el al menos un catalizador de polietileno de un solo sitio y el al menos un polipropileno isotáctico de catalizador de un solo sitio se seleccionan para cumplir la relación:

$$MFI_{PP} = \alpha\ MI2_{PE}\ (I)$$

con α que varía de 2,0 a 9,0, $MI2_{PE}$ es el índice de flujo de fusión del polietileno medido de acuerdo con ISO 1133 en 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y MFI_{PP} es el índice de flujo de fusión del polipropileno isotáctico medido de acuerdo con ISO 1133 a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la mezcla de poliolefina es una mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.

15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en el que:

- dicho al menos un polipropileno isotáctico y/o dicho al menos un polietileno se producen en un reactor de bucle y/o

- la mezcla de dicho al menos un polipropileno isotáctico junto con dicho al menos un polietileno para producir una mezcla es una mezcla física, y/o

- el procedimiento no tiene ninguna etapa de mezclar un compatilizador seleccionado de polipropileno injertado con anhídrido maleico, polietileno injertado con anhídrido maleico, acetato de etileno-vinilo injertado con anhídrido maleico, copolímero de etilenoocteno (POE), caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de etileno-propileno dieno (EPDM) estirenileno/butileno-estireno (SEBS) o cualquier mezcla de los mismos, junto con dicho al menos un polipropileno isotáctico y/o dicho al menos un polietileno.

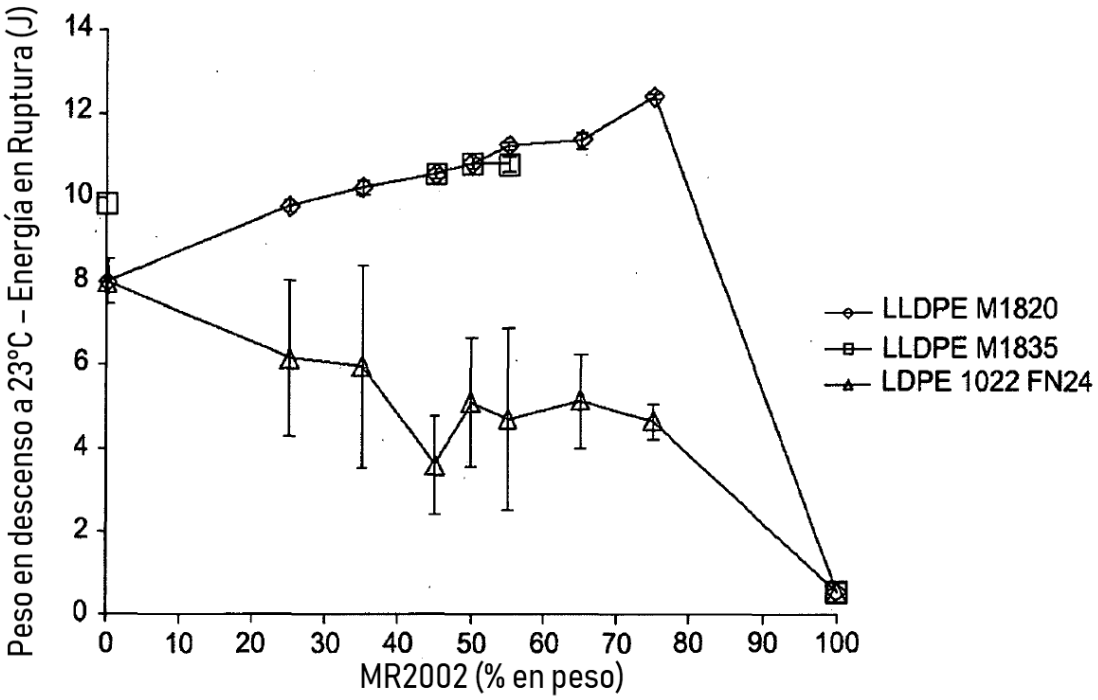

Figura 1

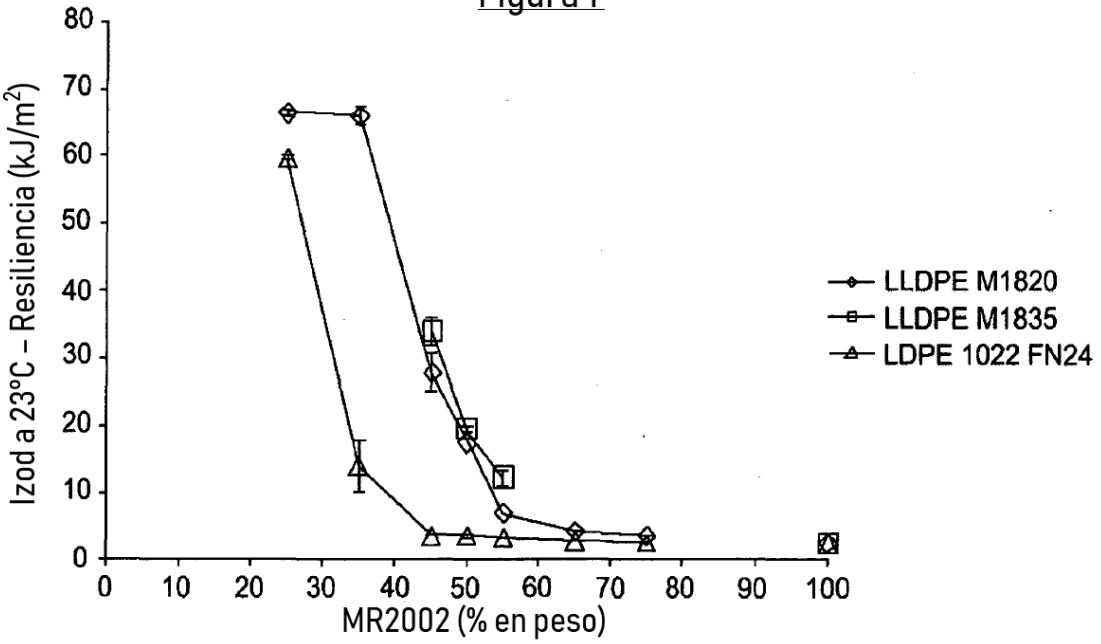

Figura 2

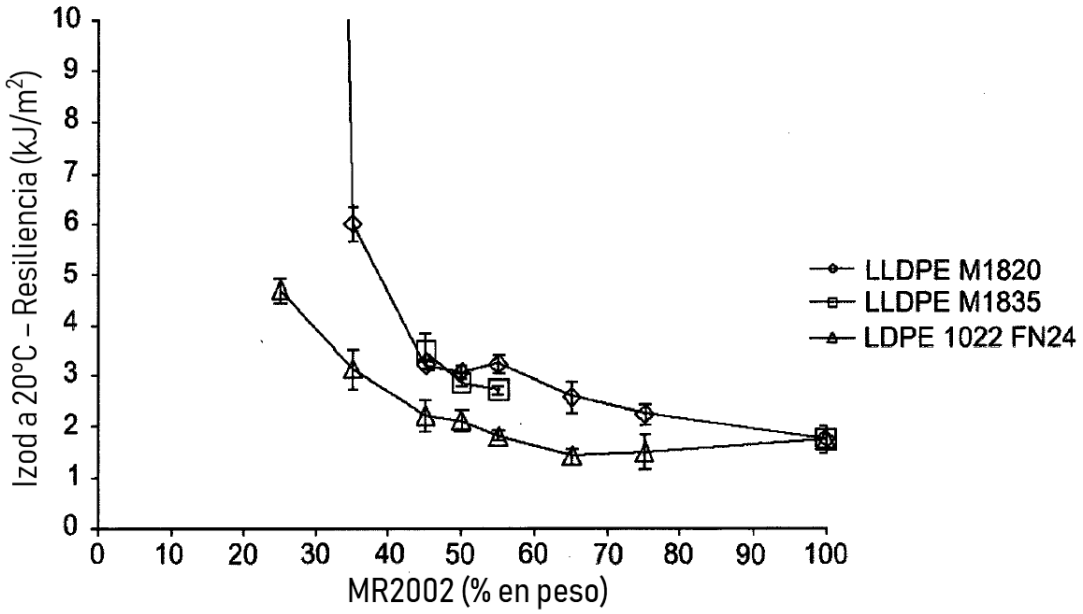

Figura 3

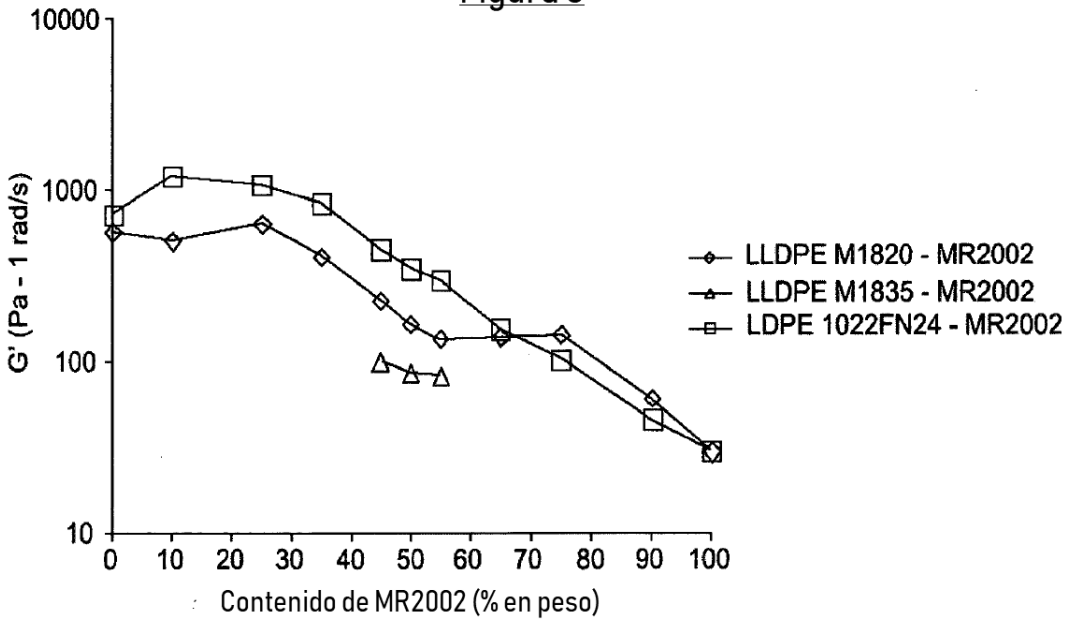

Figura 4

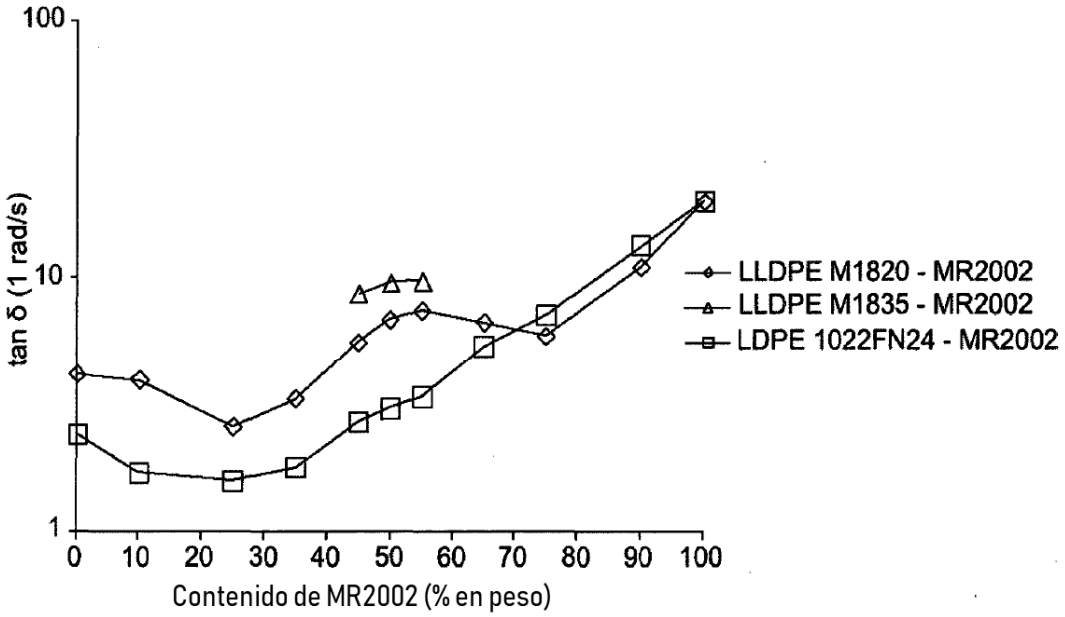
100
10
1
tan δ (1 rad/s)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Contenido de MR2002 (% en peso)
LLDPE M1820 - MR2002
LLDPE M1835 - MR2002
LDPE 1022FN24 - MR2002

Figura 5