

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 382**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2015** **E 15193794 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 3168261**

54 Título: **Composición de polipropileno heterofásico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AARNIO-WINTERHOF, MINNA;
KNIESEL, CLAUDIA;
FRIEDRICH, KARLHEINZ;
GAHLEITNER, MARKUS;
BRAUN, JULIANE y
SHUTOV, PAVEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 755 382 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno heterofásico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásico con tasa de flujo en fundido más bien alta, elevada rigidez, buenas propiedades de impacto y un balance ventajoso entre rigidez y comportamiento frente al impacto.
- Todavía adicionalmente, la presente invención se dirige a artículos hechos de la composición de polipropileno heterofásico de la invención y al uso de la composición de polipropileno heterofásico de la invención, para la producción de artículos moldeados, tales como contenedores plásticos de pared delgada para el empaque.
- 10 En el campo de empaque de pared delgada del mercado de moldeo es de gran importancia tener un material de elevada fluidez con buenas propiedades mecánicas, es decir rigidez y buena resistencia al impacto. La buena fluidez es requerida para lograr una buena facilidad de procesamiento en diferentes procedimientos de manufactura de artículos, tales como procesos de moldeo por inyección, permitiendo así la producción de artículos que tienen bajos espesores de pared y/o largas rutas de flujo en el molde.
- 15 Las propiedades mecánicas son críticas también en vista de los artículos de pared delgada. En particular, en el campo de los contenedores existe una necesidad de retener el contenido tal como un alimento contenido allí, así como tener suficiente rigidez para hacer apilados. Las composiciones de polipropileno heterofásico que tienen elevada rigidez son especialmente adecuadas para ser usadas en aplicaciones que tienen películas más delgadas, comparadas con las composiciones de poliolefina de la técnica anterior. Además, una reducción en el espesor de pared va de la mano con mejores propiedades ópticas, tales como nubosidad o transparencia.
- 20 Finalmente, el material debería resistir el daño por compresión mecánica, en el que se incurre frecuentemente por ejemplo cuando los artículos caen.
- Todavía adicionalmente, también debería ser aceptable, incluso mejorarse, el comportamiento frente al impacto, especialmente a temperaturas por debajo de 0°C. Es especialmente deseable un buen balance entre rigidez y comportamiento frente al impacto.
- 25 Sin embargo, por lo menos algunos de estos objetivos pueden ser logrados solamente a expensas de otros objetivos.
- Hablando en general, un elevado grado de cristalinidad de composiciones de polipropileno heterofásico hace que el material sea más bien rígido, pero también incrementa la nubosidad. La cristalinidad es influenciada por la cantidad de comonomero presente en el copolímero de propileno y por el peso molecular de las cadenas de polímero, es decir por la distribución de peso molecular. Una elevada cantidad de comonomero significa más interrupción de las unidades de polipropileno isotáctico y por ello menor cristalinidad, pero suministra un producto que tiene mejores propiedades frente al impacto. Sin embargo, con ello se reduce la rigidez. Por ello, el balance de rigidez e impacto es de gran importancia.
- 30 Por ello, un problema general para las composiciones de polipropileno heterofásico es balancear los requerimientos que tienen conflicto, de buena facilidad de procesamiento, rigidez, resistencia frente al impacto, y buen desempeño óptico, es decir baja nubosidad.
- 35 En la técnica, se sabe combinar un material de fase de matriz de homo- o copolímero de polipropileno con un material de fase dispersa de copolímero elastomérico de propileno-etileno (caucho EPR). Estos polipropilenos heterofásicos despliegan frecuentemente mejor resistencia frente al impacto, debido a las partículas de caucho dispersas en la fase de matriz. En particular, mejoran la resistencia al impacto a baja temperatura o la prueba de penetración biaxial.
- 40 Dado que por definición la fase de matriz y la fase dispersa no forman una fase homogénea, sino dos fases, también será afectado el desempeño óptico debido a la presencia de fronteras de fase en el material. Si las partículas de la fase dispersa son muy grandes, es decir alcanzan la magnitud de la longitud de onda de la luz, los índices de refracción de la fase de matriz y la fase dispersa ganan importancia. En el caso de poliolefinas, los índices de refracción de las dos fases pueden ser ajustados controlando la densidad de las dos fases. El tamaño de las partículas de la fase dispersa es influenciado, entre otros, por el peso molecular o viscosidad intrínseca de las dos. Por ello, una tarea adicional es seleccionar cuidadosamente el peso molecular o viscosidad intrínseca y/o la densidad de las diferentes fases.
- 45 El documento EP 2594593 A1 se refiere a un proceso para la preparación de composiciones de polímero de propileno que comprenden de 50 a 90 % en peso de una fracción de (co)polímero de propileno insoluble en xileno a 25°C, y de 10 a 50% en peso de una fracción de copolímero de etileno soluble en xileno a 25°C, en el que dicho
- 50

proceso comprende: (i) un primer paso de polimerización de propileno en presencia opcional de etileno y/o alfa olefinas C4 - C10, para producir un (co)polímero de propileno que es por lo menos 85% en peso insoluble en xileno a 25°C; y (ii) un paso sucesivo, llevado a cabo en fase gaseosa, en la presencia del producto que viene del paso (i), de copolimerización de una mezcla de etileno con una o más alfa-olefinas $CH_2=CHR$ en las cuales R es un radical hidrocarburo que tiene 1-10 átomos de carbono, para producir un copolímero de etileno; en el que el proceso es llevado a cabo en presencia de un sistema de catalizador que comprende: el producto obtenido mediante contacto de: (a) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti-halógeno y por lo menos dos compuestos donadores internos de electrones, uno de los cuales está presente en una cantidad de 35 a 90% por mol respecto a la cantidad total de los donadores y que es seleccionado de succinatos y en el que el otro es seleccionado de 1,3-diéteres, en el que la cantidad total de los compuestos donadores internos de electrones es inferior a 14.0% en peso respecto al peso total del componente de catalizador sólido; con (b) un compuesto de hidrocarbilo aluminio, y opcionalmente con (c) un compuesto donador externo de electrones. La patente trata de un proceso de dos pasos, capaz de entregar composiciones con propiedades frente al impacto, mejoradas adicionalmente. Sin embargo, la patente no está relacionada con ninguna mejora sobre la rigidez o propiedades ópticas, tales como nubosidad o transparencia.

El documento EP 1659151 A1 cubre composiciones de polímero de propileno que comprenden 50 - 70 % en peso de un homo- o copolímero de propileno, 5-20 % en peso de un primer copolímero elastomérico de etileno-propileno, 5-25 % en peso de un segundo copolímero elastomérico de etileno-propileno y 5 - 30 % en peso de un polímero de etileno. Las composiciones de polímero de propileno son adecuadas para el moldeo y tienen baja nubosidad y un buen balance de resistencia al impacto/rigidez, con buenas resistencias al impacto a bajas temperaturas. Tanto los tipos LDPE como LLDPE son usados como modificadores junto con dimetildibencilidensorbitol (DMDBS) como agente de formación de núcleo.

El documento EP 2431416 A1 se refiere a una composición de polipropileno que tiene un MFR (230°C/2.16kg) de ≥ 15 g/10min, que comprende (a) una matriz de polipropileno cristalino (b) una fase de copolímero elastomérico de propileno que tiene un contenido de propileno en el intervalo de 40 a 80 % en peso, y una viscosidad intrínseca en el intervalo de más de 0.7 a menor o igual a 2.5 dl/g, (c) un primer polietileno que tiene una densidad en el intervalo 905 a 925 kg/m³ y un MFR (190°C/2.16kg) de < 30 g/10min, (d) un segundo polietileno que tiene una densidad mayor a 915 kg/m³, y un MFR (190°C/2.16kg) de ≥ 30 g/10min. La patente no menciona ningún agente de formación de núcleo y requiere la presencia de dos componentes de PE para mejorar su comportamiento frente al impacto.

El EP 2338656A1 describe una composición de polipropileno heterofásico con tasa de flujo en fundido más bien alta, elevada rigidez, aceptables propiedades frente al impacto y un balance ventajoso entre rigidez y transparencia. La composición de polipropileno heterofásico comprende por lo menos una fracción de homopolímero de propileno, una fracción de copolímero aleatorio de propileno, dos fracciones diferentes de caucho de etileno-propileno y una fracción de homo- o copolímero de etileno. Sin embargo, el documento no trata la combinación de agentes de formación de núcleo.

Todavía existe una necesidad constante por una composición de polipropileno heterofásico, que suministre buena capacidad de fluidez, es decir una elevada tasa de flujo en fundido, buena rigidez y buena resistencia frente al impacto a baja temperatura, mientras mantiene buena transparencia, es decir baja.

La elevada rigidez habilita al convertidor para producir artículos con menor espesor de pared, manteniendo todavía la totalidad de las propiedades mecánicas del artículo final. Al mismo tiempo, los artículos más delgados suministran mejores propiedades para ver el contenido de dicho artículo. De este modo, los polímeros más rígidos son útiles para satisfacer ciertos requerimientos desde el punto de vista de nubosidad o transparencia, incluso si la nubosidad nominal del material usado para el artículo es mayor que con productos de la técnica previa.

Por ello, es un objetivo de la presente invención suministrar tal material con un balance mejorado de dichas propiedades.

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que el objetivo anterior puede ser logrado mediante una composición particular de polipropileno heterofásico, caracterizada por una MFR (230°C/2.16kg) de 30 -200 g/10 min y por lo menos un punto de fusión en el intervalo de 150-165°C y un contenido total de comonomero de 25.0 a 50.0 % en peso, que comprende

- a) 50-85 % en peso de un copolímero de propileno que comprende 0.2 a 1.0 % en peso de etileno y/o una α -olefina C4-C10 que tiene una MFR (230°C/2.16kg) de 50-250 g/10min,
- b) 5-25 % en peso de un copolímero elastomérico de propileno que comprende ≥ 60 % en peso de etileno y/o una α -olefina a C4-C10,
- c) 10-25 % en peso de un homo- o copolímero de etileno que tiene una MFR (190°C/2.16kg) de 10-30 g/10min y una

densidad de 910-920 kg/m³, y

d) por lo menos dos agentes α de formación de núcleo.

Como una realización especial, una composición de polipropileno heterofásico tiene una MFR (230°C/2.16kg) de 30 -200 g/10 min y por lo menos un punto de fusión en el intervalo de 150-165°C, caracterizada además por

5 a) un contenido de solubles en xileno frío (XCS) determinado de acuerdo con ISO 16152 (25°C) en el intervalo de 15-30 % en peso con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico y

b) un contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero heterofásico de propileno que está en el intervalo de 40-60 % en peso y opcionalmente

10 c) un contenido total de comonomero de la composición de polipropileno heterofásico en el intervalo de 25-50 % en peso.

En otra realización especial, una composición de polipropileno heterofásico tiene un módulo de flexión de por lo menos 900 MPa cuando es determinada de acuerdo con ISO 178 y además de

b1) una energía de punción de por lo menos 8.5 J cuando es determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas de 1 mm a +23°C y una velocidad de prueba de 4.4 m/seg o

15 b2) una energía de punción de por lo menos 5.5 J cuando es determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas de 1 mm a -20°C y una velocidad de prueba de 4.4 m/seg o

b3) una nubosidad de 53 % o menos cuando es medida en placas de 1mm.

De acuerdo con otra realización, la presente invención abarca artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención.

20 De acuerdo con todavía otra realización, la presente invención abarca el uso de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención para artículos que contienen alimentos, preferiblemente alimentos congelados.

Descripción detallada

25 La MFR₂ de la composición de polipropileno heterofásico es por lo menos 30 g/10 min, como 30 - 200, más preferiblemente por lo menos 32 g/10 min, como 32 - 180 g/10 min, más preferiblemente por lo menos 34 g/10 min, como 34 - 160 g/10 min.

La resina de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención tiene un contenido total de comonomero de 25.0 a 50.0 % en peso, preferiblemente 26.0 a 45.0 % en peso y más preferiblemente 27.0 a 40.0 % en peso.

30 La cantidad de la fracción a) en la composición de polipropileno heterofásico está preferiblemente en el intervalo de 50 - 85 % en peso, preferiblemente 52 - 83 % en peso, tal como 55 - 80 % en peso, con base en la composición de polipropileno heterofásico.

El copolímero de propileno de la fracción a) es preferiblemente un copolímero aleatorio de propileno. Los comonomeros preferidos particularmente de la fracción a) de copolímero de propileno son seleccionados de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno o 3-metil-1-penteno, o cualquier combinación de estos. Se prefiere al máximo que el comonomero sea etileno.

35 Se prefiere especialmente que el contenido de comonomero de la fracción a) de copolímero de propileno sea 0.2 - 1.0 % en peso, tal como 0.4 - 0.9 % en peso.

La MFR₂ de la fracción a) es por lo menos 50 g/10 min, como 50 - 250, preferiblemente por lo menos 60 g/10 min, como 60 - 200 g/10 min, más preferiblemente está en el intervalo de 60 - 150 g/10 min.

40 Se prefiere además que el copolímero de propileno de la fracción a) tenga un bajo contenido de solubles en xileno frío (XCS), en el que dicho XCS está en el intervalo de 2.0 - 6.0 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2.5 - 5.5 % en peso, como en el intervalo de 3.0 - 5.0 % en peso.

La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención, especialmente el copolímero de propileno de la fracción a) puede comprender una fracción a1) de homopolímero de propileno y una fracción a2) de copolímero aleatorio de propileno.

45 La cantidad de la fracción a1) en la composición de polipropileno heterofásico está en el intervalo de 35 - 50 % en peso con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, preferiblemente 35 - 46 % en peso,

más preferiblemente en el intervalo de 37 - 44 % en peso.

La cantidad de la fracción a2) en la composición de polipropileno heterofásico está preferiblemente en el intervalo de 20 - 35 % en peso con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, más preferiblemente en el intervalo de 25 - 38 % en peso.

- 5 Preferiblemente, la MFR₂ de la fracción a1) de homopolímero de propileno está en el intervalo de 50 - 300 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 60 - 200 g/10 min.

Preferiblemente, la MFR₂ del copolímero aleatorio de propileno obtenido durante la polimerización de la fracción a2) está en el intervalo de 50 - 200 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 55 - 150 g/10 min.

- 10 Preferiblemente, el homopolímero de propileno obtenido durante la polimerización de la fracción a1) tiene valor MFR₂ similar al del copolímero aleatorio de propileno obtenido durante la polimerización de la fracción a2), es decir el MFR de la fracción a1) está dentro de 70 - 130 % del valor MFR de la fracción a2). Además se prefiere que el MFR de la fracción a1) esté dentro de 85 - 115 % del valor MFR de la fracción a2).

Se cree que el contenido de comonomero de la fracción a) y a2) contribuye respectivamente de manera esencial a las propiedades totales de la composición de polipropileno heterofásico.

- 15 El contenido de comonomero del copolímero aleatorio de propileno obtenido durante el paso de polimerización de la fracción a2) es usualmente por lo menos 0.3 % en peso, preferiblemente por lo menos 0.5 % en peso.

Además se prefiere que el contenido de comonomero del copolímero aleatorio de propileno obtenido durante el paso de polimerización de la fracción a2) esté usualmente en el intervalo de 0.5 a 2.0 % en peso, tal como 0.8 - 1.8 % en peso.

- 20 Fracción B

La cantidad de la fracción b) en la composición de polipropileno heterofásico está en el intervalo de 5 - 25 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 8 - 22 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 10 - 20 % en peso.

- 25 Se prefiere que el copolímero elastomérico de propileno que comprende ≥ 60 % en peso de etileno y/o una α -olefina C4-C10 obtenida durante la polimerización de la fracción b), comprenda predominantemente etileno como comonomero. El contenido de etileno del copolímero elastomérico de etileno-propileno obtenido durante la polimerización de la fracción b) es por lo menos 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 60 - 95 % en peso, tal como 65 - 95 % en peso.

La fracción b) de la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención puede comprender además dos fracciones b1) y b2) diferentes de caucho de etileno-propileno.

- 30 La cantidad de la fracción b1) en la composición de polipropileno heterofásico está preferiblemente en el intervalo de 5 - 18 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 6 - 15 % en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico.

- 35 La cantidad de la fracción b2) en la composición de polipropileno heterofásico está preferiblemente en el intervalo de 1 - 10 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 2 - 8 % en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico.

Se prefiere que ambos copolímeros de etileno-propileno obtenidos durante la polimerización de las fracciones b1) y b2) comprendan predominantemente etileno como comonomero. Preferiblemente, el contenido de etileno de las fracciones b1) y b2) de copolímero elastomérico de etileno-propileno, está independientemente uno de otro en el intervalo de 60 - 95 % en peso, tal como 65 - 95 % en peso.

- 40 Fracción C)

La fracción c) de homo- o copolímero de etileno contribuye en una gran extensión a la fase dispersa y mediante ello ajusta de manera fina la densidad de la fase dispersa en vista de la densidad de la fase de matriz que normalmente es mayor que la densidad de la fase dispersa.

- 45 La cantidad de la fracción c) de homo o copolímero de etileno en la composición de polipropileno heterofásico está en el intervalo de 10 - 25 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 13 - 22 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 - 20 % en peso.

El homo- o copolímero de fracción c) de etileno tiene una densidad medida de acuerdo con ISO 1183 de 910 - 920 kg/m³. Preferiblemente está compuesta por más de 90 % en peso de unidades de monómero de etileno, más

preferiblemente más de 95 % en peso de unidades de monómero de etileno y con máxima preferencia más de 99 % en peso de unidades de monómero de etileno. Muy preferiblemente, dicha fracción c) es un homopolímero de etileno.

5 El homo- o copolímero de la fracción c) de etileno tiene una tasa de flujo en fundido MFR a 190°C y una carga de 2.16kg (ISO 1133) de 10 a 30 g/min, más preferiblemente 12 a 25 g/10min.

Preferiblemente, el homo- o copolímero de la fracción c) de etileno es añadido después de la mezcla (mezcla de composición o de reactor) de las fracciones a) y b), respectivamente las cuatro fracciones a1) a b2).

Fracción D)

10 La fracción d) de la presente invención comprende dos o más, preferiblemente exactamente dos agentes α de formación de núcleo. La cantidad de la fracción d) puede ser 0.0001-3.0 % en peso con base en la composición de polipropileno heterofásico.

El uso combinado de agentes de formación de núcleo basados en diferentes estructuras y principios de formación de núcleo, habilita la preparación de composiciones de polipropileno heterofásico con núcleo α que tienen propiedades ópticas altamente satisfactorias y propiedades mecánicas satisfactorias.

15 La fracción d) de la presente invención es una mezcla de agentes α de formación de núcleo, seleccionados del grupo que consiste en:

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio; y

20 (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3:2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C1-C8, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o 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, en los que se prefiere 1,3 2,4 di(metilbenciliden) sorbitol y

25 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilenebis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-tert-butilfenil)fosfato] de aluminio, e hidroxibis (2,4,8,10-tetra-tert-butil-6-hidroxi-12Hdibenzo(d,g)(1,3,2) dioxafosfocin 6-oxidato) de aluminio, en los que se prefiere hidroxibis (2,4,8,10-tetra-tert-butil-6-hidroxi-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2) dioxafosfocin 6-oxidato) aluminio; y

30 (iv) agentes poliméricos de formación de núcleo, tales como compuestos polimerizados de vinilo, en particular vinil cicloalcanos, como vinil ciclohexano (VCH), poli(vinil ciclohexano) (PVCH), vinilciclopentano, y vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de ellos. VCH es uno particularmente preferido.

Se prefiere especialmente que uno de los dos o más, preferiblemente exactamente dos, agentes de formación de núcleo comprendidos en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención sea seleccionado del grupo de agentes poliméricos de formación de núcleo (iv) de la lista anterior.

35 De modo alternativo se prefiere que uno de los dos o más, preferiblemente exactamente dos agentes de formación de núcleo comprendidos en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención sea seleccionado del grupo de agentes (ii) de formación de núcleo a base de sorbitol o del grupo de sales de agentes (iii) de formación de núcleo a base de ácido fosfórico, de la lista anterior.

40 En una realización adicional preferida de la invención, uno de los dos o más, preferiblemente exactamente dos agentes de formación de núcleo comprendidos en el producto de la presente invención son seleccionados del grupo de agentes (iv) poliméricos de formación de núcleo y el otro, bien sea, del grupo de agentes (ii) de formación de núcleo a base de sorbitol o del grupo de sales de agentes (iii) de formación de núcleo a base de ácido fosfórico.

En una realización adicional preferida de la invención, dos de los dos o más agentes de formación de núcleo comprendidos en el producto de la presente invención son dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo 1,3,2,4 di(metilbenciliden) sorbitol) y poli(vinil ciclohexano) (PVCH).

45 En todavía una realización preferida adicionalmente de la invención, dos de los dos o más agentes de formación de núcleo comprendidos en el producto de la presente invención son hidroxibis (2,4,8,10-tetra-tert-butil-6-hidroxi-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2) dioxafosfocin 6-oxidato) aluminio y poli(vinil ciclohexano) (PVCH).

Los agentes poliméricos de formación de núcleo del grupo (iv) pueden ser incorporados, bien sea, mediante formación de núcleo en el reactor o mediante la denominada Tecnología de Concentrado (tecnología de

composición) como se menciona posteriormente.

5 En una realización preferida de la presente invención, el agente polimérico de formación de núcleo es introducido en la composición de polipropileno heterofásico por medio de un catalizador modificado de manera adecuada, dentro del reactor (es decir formación de núcleo en el reactor), es decir el catalizador que va a ser usado en la catálisis de la polimerización de cualquiera de las fracciones a) o b), preferiblemente a) es sometido a una polimerización de un monómero adecuado para el agente polimérico de formación de núcleo, para producir primero dicho agente polimérico de formación de núcleo. El catalizador es entonces introducido junto con el agente polimérico obtenido de formación de núcleo, al paso de verdadera polimerización del(los) componente(s) de polímero de propileno.

10 En una realización de la presente invención preferida en particular, el polímero de propileno es preparado en presencia de tal catalizador modificado, para obtener dicha composición de polipropileno heterofásico hecha en reactor. Con tal catalizador modificado, es posible también llevar a cabo la secuencia de polimerización preferida identificada anteriormente, para la preparación de polipropilenos mezclados *in situ* multimodales, incluyendo bimodales.

15 El agente polimérico de formación de núcleo introducido vía formación de núcleo en el reactor, está presente usualmente en el producto final en una cantidad de por lo menos 10 ppm, típicamente por lo menos 13 ppm (con base en el peso de la composición de polipropileno heterofásico). Preferiblemente éste agente está presente en la composición de polipropileno heterofásico en un intervalo de 10 a 1000 ppm, más preferiblemente de tal como 15 a 500 ppm, tal como 20 a 100 ppm.

20 En el caso de aplicación de formación de núcleo en el reactor, la composición de la invención comprende una fracción de homo- o copolímero de propileno recibida de un paso de prepolimerización que es llevado a cabo antes de la polimerización de la primera fracción, como se definió anteriormente. Más preferiblemente, dicha fracción es una fracción de homopolímero de propileno.

25 El agente polimérico de formación de núcleo puede estar presente también en el producto final, también en concentraciones menores, como en una cantidad de por lo menos 0.5 ppm, típicamente por lo menos 1.0 ppm (con base en el peso de la composición de polipropileno heterofásico). Preferiblemente éste agente está presente en la composición de polipropileno heterofásico con formación de núcleo α en un intervalo de 2 a 100 ppm, más preferiblemente de 3 a 80 ppm, tal como 5 a 50 ppm.

30 Otra realización, diferente de la mezcla en un reactor mencionada anteriormente, es una mezcla mecánica de un polímero con un agente de formación de núcleo, en la que el polímero es producido primero en ausencia de un agente polimérico de formación de núcleo y es entonces mezclado de modo mecánico con el agente polimérico de formación de núcleo o con una pequeña cantidad de polímero con formación de núcleo o con polímeros que ya contienen el agente polimérico de formación de núcleo (denominada Tecnología de Concentrado), con objeto de introducir el agente polimérico de formación de núcleo dentro de la mezcla de polímero. La preparación de una composición de polímero hecha en reactor asegura la preparación de una mezcla homogénea de los componentes, por ejemplo un agente polimérico de formación de núcleo distribuido de manera homogénea en la composición de polipropileno heterofásico, incluso en elevadas concentraciones de agente polimérico de formación de núcleo.

35 Como se delineó anteriormente, la composición de polímero hecha en reactor es una realización preferida de la presente invención, aunque también por la presente invención se conciben mezclas mecánicas preparadas, por ejemplo, usando Tecnología de Concentrado.

40 La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención puede ser definida adicionalmente mediante las fracciones analíticas que son solubles (XCS) en xileno.

Preferiblemente la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) es por lo menos 15 % en peso con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, tal como por lo menos 16 % en peso, como 17 % en peso.

45 Preferiblemente la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) es a lo sumo 30 % en peso con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, tal como por lo menos 25 % en peso, como 22 % en peso. Se prefiere especialmente que los valores de XCS para la composición de polipropileno heterofásico estén dentro de 15 - 30 % en peso, tal como 16 - 25 % en peso, como 17 - 22 % en peso.

Preferiblemente, el contenido de etileno de la fracción soluble en xileno frío (XCS) es por lo menos 40 % en peso, más preferiblemente por lo menos 43 % en peso, como por lo menos 45 % en peso.

50 Preferiblemente, el contenido de etileno de la fracción soluble en xileno frío (XCS) es a lo sumo 65 % en peso o menos, más preferiblemente a lo sumo 60 % en peso o menos.

De acuerdo con una realización específica, la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno frío (XCS) está

ES 2 755 382 T3

en el intervalo de 0.9 a 2.5 dl/g, preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 2.2 dl/g.

Caracterización física

5 La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención tiene un módulo de flexión de por lo menos 900 MPa, preferiblemente por lo menos 930 MPa, todavía incluso más preferiblemente por lo menos 950 MPa, como se determina de acuerdo con ISO 178 sobre especímenes moldeados por inyección de 80*10*4 mm³ (barra B) preparados de acuerdo con EN ISO 1873-2.

El módulo de flexión de la resina de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención usualmente no será mayor a 1500 MPa, como no mayor a 1400 MPa.

10 En una realización preferida, un espécimen consistente en la composición de polipropileno heterofásico y que tiene un espesor de 1 mm, tiene preferiblemente una energía de punción a +23°C de por lo menos 8.5 J, más preferiblemente de por lo menos 9.0 J, determinada de acuerdo con ISO 6603-2 a una velocidad de prueba de 4.4 m/seg, y a -20°C de por lo menos 5.5 J, más preferiblemente por lo menos 6.0 J determinado de acuerdo con ISO 6603-2 a una velocidad de prueba de 4.4 m/seg.

15 Además, un espécimen moldeado por inyección de 60x60x1 mm³ consistente en la composición de polipropileno heterofásico, preferiblemente tiene una energía de punción a +23°C de no más de 60, más preferiblemente de no más de 50 J determinada de acuerdo con ISO 6603-2 a una velocidad de prueba de 4.4 m/seg, y a -20°C de no más de 30 J, más preferiblemente no más de 25 J determinado de acuerdo con ISO 6603-2 a una velocidad de prueba de 4.4 m/seg.

20 Además, la composición de polipropileno heterofásico tiene preferiblemente una nubosidad inferior a 55.0 %, preferiblemente inferior a 52.0 % más preferiblemente inferior a 50.0 %, incluso más preferiblemente inferior a 48.0 %, como se determina sobre una muestra de placa moldeada por inyección con un espesor de 1 mm, de acuerdo con ASTM D1003. Normalmente, la nubosidad será mayor a 10.0%, como mayor a 20%.

En una realización especial, la composición de polipropileno heterofásico se caracteriza por tener un módulo de flexión de por lo menos 900 MPa cuando es determinada de acuerdo con ISO 178, y cualesquier dos de

25 b1) una energía de punción de por lo menos 8.5 J cuando es determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas de 1 a +23°C y una velocidad de prueba de 4.4 m/seg o

b2) una energía de punción de por lo menos 5.5 J cuando es determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas de 1 mm a -20°C y una velocidad de prueba de 4.4 m/seg o

b3) una nubosidad de 55 % o menor cuando es medida en placas de 1mm.

30 En una realización preferida, la composición de polipropileno heterofásico se caracteriza por tener un módulo de flexión de por lo menos 900 MPa cuando es determinada de acuerdo con ISO 178 y

b1) una energía de punción de por lo menos 8.5 J cuando es determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas de 1 mm a +23°C y una velocidad de prueba de 4.4 m/seg y

35 b2) una energía de punción de por lo menos 5.5 J cuando es determinada de acuerdo con ISO 6603 en placas de 1 mm a -20°C y una velocidad de prueba de 4.4 m/seg y

b3) una nubosidad de 55 % o menor cuando es medida en placas de 1mm.

40 Los valores altos preferidos para el módulo de flexión indican excelente rigidez de la composición de polipropileno heterofásico. La mayor rigidez habilita al convertidor para producir artículos que tienen menor espesor de pared y mantienen todavía la totalidad de propiedades mecánicas del artículo final. Al mismo tiempo, los artículos más delgados suministran mejores propiedades para ver al interior del contenido del artículo.

Los valores altos preferidos para la energía de punción a +23°C y a -20°C indican excelentes propiedades de la resina de polipropileno frente al impacto, incluso a bajas temperaturas y manteniendo al mismo tiempo baja nubosidad.

45 De acuerdo con una realización específica adicional, la composición de polipropileno heterofásico se caracteriza por una relación específica entre rigidez y transparencia, más específicamente el módulo de flexión (FM) y la nubosidad (H) como se definió anteriormente. La relación (R) calculada como

$$R = FM[MPa] / H[\%]$$

estará entonces en el intervalo de 15 a 27, como en el intervalo de 17 a 25.

Debido a la producción secuencial preferida de las por lo menos cuatro fracciones a1) a b2), no es posible medir individualmente cada una de las propiedades de las por lo menos cuatro fracciones discutidas anteriormente.

5 Por ello, las propiedades de las fracciones individuales tienen que ser calculadas con base en las propiedades del paso precedente y las propiedades del polímero anterior e incluyendo la respectiva fracción.

Hablando generalmente, no es posible dividir una resina base final o composición de polipropileno heterofásico, en las fracciones con la cual se construyó la resina base en el proceso de producción.

10 La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención, aparte de los componentes poliméricos, puede comprender otros componentes, por ejemplo aditivos para diferentes propósitos. La totalidad de los componentes poliméricos constituye la denominada resina base.

Usualmente, cualesquiera de tales aditivos son añadidos a la resina base mediante composición.

15 Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes, lubricantes, pigmentos, agentes de formación de núcleo adicionales y agentes de formación de espuma. Preferiblemente los aditivos son seleccionados del grupo de estabilizantes, lubricantes, pigmentos, agentes de formación de núcleo y agentes de formación de espuma. Dependiendo del tipo de aditivo, estos pueden ser añadidos en una cantidad de 0.0001 a 2 % en peso, con base en el peso de la composición de polipropileno heterofásico.

La composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la presente invención puede comprender además también fracciones de poliolefina.

20 Como se explicó aquí, los componentes de polímero de la presente invención pueden ser producidos en un proceso secuencial de pasos, usando reactores en configuración en serie y operando a diferentes condiciones de reacción. Como una consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de peso molecular, su propio contenido de comonomero o su propia distribución de comonomero.

25 El copolímero de propileno de la fracción a) puede ser multimodal, tal como bimodal, en tanto se refiere al comonomero o distribución del peso molecular, dado que en gran extensión está compuesto por una fracción a1) de homopolímero de propileno y una fracción a2) de copolímero aleatorio de propileno como se definió anteriormente.

El copolímero elastomérico de propileno de la fracción b) puede ser también multimodal, tal como bimodal, respecto a la distribución de etileno, dado que puede estar compuesto de por lo menos dos fracciones b1) y b2) de caucho de etileno-propileno, que tienen diferente contenido de etileno.

30 A continuación se presenta un proceso adecuado para la preparación de una composición de polipropileno heterofásico, que comprende la preparación en cualquier secuencia de las fracciones a1), a2), b1) y b2) como se definió anteriormente, en la que las fracciones son producidas en diferentes reactores conectados en serie y cada fracción es producida en presencia del producto producido en el(los) reactor(es) precedente(s), excepto para la primera fracción. Dicho proceso incluye además la adición de la fracción c) en un paso de composición.

35 Para la presente invención, pueden usarse reactores convencionales de fase a granel y reactores de fase gaseosa, que son conocidos comúnmente en el campo técnico relevante. Preferiblemente, los reactores de fase a granel son conducidos en un arreglo de bucle continuo, es decir los denominados reactores de bucle.

40 El reactor de polimerización de fase gaseosa comprende preferiblemente uno o más lechos verticales fluidizados. El nitrógeno y monómeros en estado gaseoso, así como el catalizador, son alimentados preferiblemente al reactor y el producto sólido es retirado continuamente o periódicamente, preferiblemente continuamente. El calor de reacción es disipado mediante el uso del gas circulante, que también sirve para dar fluidez al lecho de polímero. No se usan solventes, eliminando de ese modo la necesidad de realizar arrastre, lavado y secado del solvente.

Las condiciones para la preparación de las dos fracciones a1) y a2) están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la preparación de homopolímeros y copolímeros aleatorios de propileno y son divulgadas por ejemplo en EP 2 014 714.

45 En general, las condiciones para la preparación de las fracciones b1) y b2) de copolímero elastomérico están dentro de los límites de las condiciones convencionales para fabricación de caucho de etileno-propileno (EPM). Por ejemplo en Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, vol. 6, pp. 545-558 se divulgan condiciones típicas.

Para la fabricación de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención, cada una de las

fracciones a1) a b2) y opcionalmente fracciones adicionales, son fabricadas en diferentes reactores, los cuales están conectados en serie, y cada fracción es fabricada en presencia del producto de los reactores precedentes, excepto para la primera fracción que viene de la prepolimerización, en la secuencia: prepolimerización, fracción a1) de homopolímero de propileno, fracción a2) de copolímero aleatorio de propileno, primera fracción b1) de copolímero elastomérico de propileno, segunda fracción b2) de copolímero elastomérico de propileno, en las que la fracción a1) de homopolímero de propileno es fabricada en un reactor de bucle y las fracciones a2), b1) y b2) de copolímero aleatorio de propileno, en reactores de fase gaseosa.

Como un primer paso, se lleva a cabo una prepolimerización de una fracción de homo- o copolímero de propileno como se puntualizó anteriormente.

En el proceso se aplica un catalizador para la preparación de la composición de polipropileno heterofásico. Este catalizador puede ser cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, el cual preferiblemente es capaz de catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500 a 10000 kPa, en particular 2500 a 8000 kPa, y a una temperatura de 40 a 110°C, en particular de 60 a 110°C. Preferiblemente, el catalizador comprende un catalizador del tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento, incluyendo un componente donador interno, que puede ser usado a elevadas temperaturas de polimerización de 80°C o más.

Se prefiere el catalizador Avant ZN180 suministrado por LyondellBasell.

De modo alternativo se prefiere un catalizador con base en citraconato como donador interno, como se divulga en el documento EP14174690.9, ejemplo 1 de la invención.

Los donadores externos adecuados incluyen dicitlo pentil dimetoxi silano (donador D), ciclo hexil metil dimetoxi silano (donador C), dietilaminotrietoxisilano (donador U).

La relación Al/Do puede variar en una gran extensión. Cuanto mayor es la relación, mejor es la respuesta al H₂ permitiendo de ese modo fabricar polímeros con mayores valores de MFR₂, teniendo por ello mayor fluidez. Usualmente la relación está entre 2 y 60 mol/mol.

Preferiblemente el catalizador está presente en el primer paso de polimerización y es transferido junto con el producto a pasos posteriores de polimerización.

Los agentes de formación de núcleo (aparte de aquellos que son introducidos en el polímero vía tecnología en reactor) y opcionalmente aditivos adicionales, son añadidos a la resina base de polipropileno heterofásico, la cual es recolectada del reactor final de la serie de reactores, para generar la composición de polipropileno heterofásico de la invención. En el caso en que la resina base sea preparada mediante composición de las por lo menos cinco fracciones definidas anteriormente, cualesquier aditivo puede ser añadido junto o después de dicho paso de composición. En el caso de una mezcla de reactor de fracciones a1), a2), b1) y b2), la adición de cualesquier aditivo puede ser llevada a cabo junto o después de la adición de la fracción c) de homo o copolímero de etileno.

Preferiblemente, éstos aditivos son mezclados dentro de la composición, previamente a o durante el proceso de extrusión, en un proceso de composición de un paso. De modo alternativo, puede formularse un concentrado, en el que primero se mezcla la resina base de polipropileno heterofásico con solamente alguno de los aditivos.

Para la mezcla, puede usarse un aparato convencional de composición o mezcla, por ejemplo un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, un coamasador Buss o un extrusor de tornillo gemelo. El extrusor de tornillo gemelo puede ser de rotación en el mismo sentido o en sentido contrario, preferiblemente en el mismo sentido. Preferiblemente, la composición será preparada mediante mezcla de los aditivos junto con el material polimérico, a una temperatura que es suficientemente alta para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en la operación del extrusor son conocidas en la técnica. Típicamente la temperatura puede ser seleccionada del intervalo de 150 a 350°C. La presión usada para la extrusión es preferiblemente de 50 a 500 bar. Los materiales poliméricos recuperados del extrusor están usualmente en forma de pellas. Estas pellas son entonces preferiblemente procesadas adicionalmente, por ejemplo mediante moldeo por inyección, para generar artículos y productos de las composiciones de la invención.

Como una realización especial, la presente invención se refiere a artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la invención, fabricados mediante cualquier proceso común de conversión, adecuado para polímeros termoplásticos, como moldeo por inyección, moldeo por soplado y extrusión, moldeo por soplado estiramiento e inyección, termoformado o extrusión de película moldeada. Se prefieren los artículos fabricados mediante moldeo por inyección. Preferiblemente los artículos son artículos de pared delgada que tienen un espesor de pared de 300 micrómetros a 2 mm. Más preferiblemente los artículos de pared delgada tienen un espesor de pared de 300 micrómetros a 1400 micrómetros, e incluso más preferiblemente los artículos de pared

delgada tienen un espesor de pared de 300 micrómetros a 900 micrómetros.

Los artículos de la presente invención pueden ser contenedores, tales como tazas, cubetas, vasos, bandejas o partes de tales artículos, tales como ventanas para vista al interior, tapas o similares.

- 5 Los artículos de la presente invención son especialmente adecuados para contener alimentos, especialmente alimentos congelados, tales como helados, líquidos congelados, salsas, productos de conveniencia precocidos, y similares.

Ejemplos:

Métodos de medición

a) Tasa de flujo en fundido

- 10 La tasa de flujo en fundido (MFR) es determinada de acuerdo con ISO 1133 y es indicada en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y por ello de la facilidad de procesamiento del polímero. Cuanto más alta es la tasa de flujo en fundido, menor es la viscosidad del polímero. La MFR₂ de polipropileno es determinada a una temperatura de 230°C y una carga de 2.16 kg para polipropilenos y a 190°C para polietilenos.

- 15 En el caso de por ejemplo polimerización secuencial, cuando por ejemplo se fabrica la resina (b) de polímero en presencia de una resina (a) de polímero, la MFR de la resina (b) de polímero puede ser calculada aplicando la fórmula dada aquí:

$$\log MFR_{final} = w \cdot \log (MFR_a) + (1 - w) \cdot \log(MFR_b)$$

Allí

- 20 MFR_{final} denota la MFR de la mezcla que consiste en las resinas (a) y (b) de polímero,

MFR_a denota la MFR de la resina (a) de polímero,

MFR_b denota la MFR de la resina (b) de polímero,

w denota la cantidad relativa de resinas (a) de polímero en la mezcla resultante.

b) Fracción soluble en xileno y fase amorfa

- 25 La fracción soluble en xileno (XCS) como se define y describe en la presente invención, es determinada como sigue: se disolvieron 2.0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30 minutos, se dejó enfriar la solución por 15 minutos a temperatura ambiente y entonces se dejó decantar por 30 minutos a 25 ± 0.5°C. Se filtró la solución con papel de filtro dentro de dos matraces de 100 ml. Se evaporó la solución del primer recipiente de 100 ml, en flujo de nitrógeno y se secó el residuo bajo vacío a 90°C hasta que se alcanzó peso constante. La fracción soluble en xileno (por ciento) puede ser determinada entonces como sigue:
- 30

$$XCS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

en la que m₀ designa la cantidad inicial de polímero (gramos), m₁ define el peso del residuo (gramos), v₀ define el volumen inicial (mililitros) y v₁ define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

- 35 La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es entonces igual a 100% - XCS%.

La solución del segundo matraz de 100 ml fue tratada con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. Se filtró el precipitado y se secó en un horno de vacío a 90°C. Esta solución puede ser empleada con objeto de determinar la parte amorfa (AM) del polímero (% en peso) usando la siguiente ecuación:

$$AM = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

- 40 en la que m₀ designa la cantidad inicial de polímero (g), m₁ define el peso del residuo (g), v₀ define el volumen inicial (ml) y v₁ define el volumen de la muestra analizada (ml).

c) Viscosidad intrínseca

El valor de viscosidad intrínseca (IV) aumenta con el peso molecular de un polímero. La viscosidad intrínseca de la

fracción XCU y XCS es medida en decaleno a 135°C de acuerdo con DIN EN ISO 1628-1 y -3.

d) Análisis de DSC, temperatura (T_m) de fusión, temperatura (T_c) de cristalización

5 Los parámetros de DSC son medidos con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q2000 sobre muestras de 5 a 7 mg. DSC es realizada de acuerdo con ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización y calor (H_c) de cristalización son determinados a partir del paso de enfriamiento, mientras la temperatura de fusión y el calor (H_f) de fusión son determinados a partir del segundo paso de calentamiento.

e) Densidad

10 La densidad es medida de acuerdo con ISO 1183-1 -método A (2004). La preparación de la muestra es realizada mediante moldeo por compresión, de acuerdo con ISO 1872-2:2007

f) Módulo de flexión

El módulo de flexión es determinado en flexión de 3 puntos de acuerdo con ISO 178 sobre especímenes moldeados por inyección, de 80 x 10 x 4 mm³ preparados de acuerdo con EN ISO 1873-2.

g) Nubosidad

15 La nubosidad y transparencia son determinadas a partir de muestras de placa moldeada por inyección con un espesor de 1 mm, de acuerdo con ASTM D1003-A usando un hazegard + hazemeter byk-gardner.

h) Energía de punción (prueba de penetración instrumentada, IPT)

20 La energía de punción es medida en pruebas de penetración biaxial de acuerdo con ISO 6603-2 a 23°C y a -20°C usando un pestillo lubricado sobre placas, 60 x 60 x 1 mm³, moldeado por inyección de acuerdo con ISO 1873-2, con una velocidad de prueba de 4.4 m/seg.

En cada uno de los siguientes ejemplos, la primera fracción a1) ha sido producida en un reactor de bucle, las fracciones dos a cuatro, es decir a2), b1) y b2) han sido producidas en reactores de fase gaseosa.

25 Naturalmente, las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales no son medidas sobre material homogeneizado, sino sobre muestras del reactor (muestras puntuales). Las propiedades de la resina final son medidas sobre material homogeneizado, la MFR₂ sobre pellas hechas con él.

Dentro de este documento, debe entenderse que toda descripción de propiedades "de una cierta fracción" incluye también todas las fracciones de polímero producidas antes e incluyendo la fracción respectiva. Esto será claro para cualquier persona que trabaja en la polimerización de varias etapas.

30 Así, por ejemplo una redacción tal como "el contenido de comonomero de la fracción a2 de copolímero aleatorio de propileno)" debe ser entendida como "contenido de comonomero de todas las fracciones producidas antes e incluyendo la fracción la fracción a2)".

35 Además es claro que cualquier propiedad de los polímeros obtenidos dentro de un cierto paso de polimerización puede ser determinada solamente mediante cálculo de éstas, con base en las propiedades del paso precedente y las propiedades del polímero disponible después de un cierto paso. Tales propiedades serán denominadas entonces como "obtenidas dentro" de un cierto paso de polimerización o "calculadas".

Polimerización

El catalizador usado en los procesos de polimerización era el ZN180 comercial de Basell con trietil-aluminio (TEA) como cocatalizador y dicitio pentil dimetoxi silano (donador D) como donador.

40 La relación Al/donador era 5 mol/mol, y la relación Al/Ti era 200 mol/mol. Para la polimerización principal se usó una planta piloto Borstar PP compuesta por un reactor (R1) de tanque agitado de prepolimerización, un reactor (R2) de bucle de granel de líquido y tres reactores (R3 a R5) de fase gaseosa. Los polvos de polímeros resultantes fueron compuestos en un extrusor Coperion ZSK 57 de tornillo gemelo con rotación en el mismo sentido, a 220°C con 0.2 % en peso de Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 (pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-tert.butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania) y 0.1 % en peso de estearato de calcio y los agentes de formación de núcleo descritos posteriormente y el componente de polietileno como se indicó.

45 El agente polimérico de formación de núcleo fue incorporado mediante la denominada Tecnología de Concentrado: se hizo una composición de 2 % en peso de un homopolímero de polipropileno que comprendía agente polimérico

de formación de núcleo, en polímeros A o B respectivamente, como se indica en la tabla 2 abajo.

El homopolímero de polipropileno usado para la formación de núcleo mediante Tecnología de Concentrado, fue producido como sigue:

a) Preparación del catalizador

- 5 Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de propilen glicol butil monoéter (en una relación molar 4/1) a un reactor de 20 litros. Entonces a la mezcla de alcohol bien agitada se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20 % en tolueno de BEM (butil etil magnesio) suministrada por Crompton GmbH. Durante la adición se mantuvo la temperatura en 10°C. Después de la adición, se elevó la temperatura de la mezcla de reacción a 60°C y se continuó la mezcla a esta temperatura por 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente el alcóxido de Mg obtenido, fue transferido a un recipiente de almacenamiento.

Se mezclaron por 5 min 21,2 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente, con 4,0 ml bis(2-etilhexil) citraconato. Después de la mezcla se usó inmediatamente el complejo de Mg obtenido en la preparación del componente de catalizador.

- 15 Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml equipado con un agitador mecánico, a 25°C. Se ajustó la velocidad de mezcla a 170 rpm. En un periodo de 30 minutos se añadieron 26,0 de complejo de Mg preparado anteriormente, manteniendo la temperatura a 25°C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. Entonces se agregaron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. Se continuó la mezcla por 30 minutos a 25°C. Entonces se elevó la temperatura del reactor a 90°C dentro de 30 minutos. Se agitó la mezcla de reacción por otros 30 minutos a 90°C. Después de ello se detuvo la agitación y se permitió que la mezcla de reacción decantara por 15 minutos a 90°C.

Se lavó por 5 veces el material sólido: los lavados fueron hechos a 80°C bajo agitación por 30 min con 170 rpm. Después de detener la agitación, se permitió que la mezcla de reacción decantara por 20-30 minutos y se siguió con aplicación de sifón.

Lavado 1: El lavado fue hecho con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donador

- 25 Lavado 2: El lavado fue hecho con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 1 ml de donador.

Lavado 3: El lavado fue hecho con 100 ml de tolueno.

Lavado 4: El lavado fue hecho con 60 ml de heptano.

Lavado 5. El lavado fue hecho con 60 ml de heptano con agitación por 10 minutos.

- 30 Después de ello se detuvo la agitación y se permitió que la mezcla de reacción decantara por 10 minutos reduciendo la temperatura a 70°C con subsiguiente aplicación de sifón, y seguido por llenado con N_2 por 20 minutos para dar un polvo sensible.

b) modificación de VCH del catalizador

- 35 Se añadieron 35 ml de aceite mineral (Paraffinum Liquidum PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguidos por 0,82 g de trietil aluminio (TEAL) y 0,33 g de dicitlopentil dimetoxi silano (donador D) bajo condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos se añadieron 5,0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti de 1,4 % en peso) y después de otros 20 minutos se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH). Se elevó la temperatura a 60°C durante 30 minutos y se mantuvo allí por 20 horas. Finalmente, se redujo la temperatura a 20°C y se analizó la concentración de VCH que no reaccionó en la mezcla de aceite/catalizador, y se encontró que era 120 ppm en peso.

40 c) Polimerización

- 45 Se mezclaron 41 mg de donador D (relación de TEAL/donador 10 mol/mol) y 206 mg de TEAL (relación de TEAL/Ti 250 mol/mol) con 30 ml de pentano. Donador a titanio era 25 mol/mol. La mitad de esta mezcla fue añadida al reactor agitado de 5 litros y la mitad fue añadida a 209 mg de la mezcla de aceite/catalizador (=124,7 mg de catalizador seco). Después de 10 minutos se añadió la mezcla pentano/catalizador/TEAL/donador D al reactor, seguido por 300 mmol de H_2 y 1,4 kg de propileno, a temperatura ambiente. Se elevó la temperatura a 80°C durante 16 minutos y se mantuvo a esta temperatura por 1 hora. El propileno que no reaccionó fue evacuado de manera instantánea, abriendo la válvula de escape. Se abrió el reactor y se recolectó el polvo de polímero y se pesó.

La tabla 2 resume las composiciones de la invención y ejemplos comparativos. Todos los tres ejemplos de la invención (IE1-IE3) y los primeros dos ejemplos comparativos (CE1 & CE2) se basan en los polímeros A y B para los

ES 2 755 382 T3

5 cuales la polimerización es descrita anteriormente y en las tablas 1 y 3. El ejemplo IE3 de la invención difiere de IE1 sólo en el tipo y cantidad de agente de formación de núcleo, sustituyendo 0.2 % en peso de 1,3:2,4 di(metilbenciliden) sorbitol (DMDBS, disponible comercialmente como Millad 3988 de Milliken Co., EEUU) por 0.1 % en peso de una mezcla de hidroxibis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio y miristato de litio (disponible comercialmente como Adekastab NA-21 de Adeka Palmarole, Francia). El ejemplo CE3 comparativo es idéntico al ejemplo E1 de la invención de EP 2516125 A1.

La tabla 4 que lista los resultados de la caracterización óptica y mecánica muestra el desempeño ventajoso de las composiciones de la invención.

Tabla 1 - Datos de polimerización

		Polímero A	Polímero B
Catalizador		ZN180	ZN180
Relación Al/Ti	mol/mol	200	200
Relación Al/donador	mol/mol	5	5
Bucle			
Rendija	% en peso	48.8	46.2
Temperatura	°C	70	70
Relación H2/C3	mol/kmol	4.59	4.64
Relación C2/C3	mol/kmol	0	0
MFR ₂ (PP-H)	g/10min	71	70
GPR1			
Rendija	% en peso	34.4	34.8
Temperatura	°C	80	80
Relación H2/C3	mol/kmol	39.1	39.5
Relación C2/C3	mol/kmol	11.7	12.2
C2(PP-H&R)	% en peso	0.70	0.66
MFR ₂ (PP-H&R)	g/10min	68	66
XCS(PP-H&R)	% en peso	3.5	3.5
GPR2			
Rendija	% en peso	11.1	13.4
Temperatura	°C	75	75
Relación H2/C2	mol/kmol	320	340

ES 2 755 382 T3

		Polímero A	Polímero B
(Cont.)			
Relación C2/C3	mol/kmol	780	1040
C2(GPR2)	% en peso	9.3	11.7
XCS(GPR2)	% en peso	16.4	17.2
MFR ₂ (GPR2)	g/10min	54	45
GPR3			
Rendija	% en peso	5.7	5.6
Temperatura	°C	80	80
Relación H2/C2	mol/kmol	324	327
Relación C2/C3	mol/kmol	770	346
C2(HECO)	% en peso	14.4	13.5
MFR ₂ (HECO)	g/10min	43	41
XCS(HECO)	% en peso	21.5	21.6
C2(XCS,HECO)	% en peso	50.2	50.8

Tabla 2 - Composición de ejemplos de la invención y comparativos de NA polimérico: concentrado con agente polimérico de formación de núcleo; 2a NA - ^a DMDBS resp. ^b NA-21;

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
Base HECO		Polímero A	Polímero B	Polímero A	Polímero A	Polímero B	--
Cant.	% en peso	83	83	83	100	100	85
PE	% en peso	17	17	17	0	0	15
NA polimérico	% en peso	2	2	2	2	2	1
2a NA	% en peso	0.2 ^a	0.2 ^a	0.1 ^b	0	0	0.18 ^a

ES 2 755 382 T3

Tabla 3: Composición de matriz

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
Base HECO		Polímero A	Polímero B	Polímero A	Polímero A	Polímero B	--
Cant.	% en peso	83	83	83	100	100	85
PP-H&R (a)	% en peso	69.1	67.2	69.1	83.2	81.0	72.0
PP-H (a1)	% en peso	40.7	38.8	40.7	48.8	46.2	42.1
MFR2(PP-H)	g/10min	71	70	71	71	70	280
PP-R (a2)	% en peso	28.4	28.4	28.4	34.4	34.8	29.9
C2(PP-R)	% en peso	1.68	1.54	1.68	1.68	1.54	2.4
C2(PP-H&R)	% en peso	0.7	0.66	0.7	0.7	0.66	1.0
MFR2(PP-R)	g/10min	65	60	65	65	60	4.5
MFR2(PP-H&R)	g/10min	68	66	68	68	66	49
XCS(PP-H&R)	% en peso	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.9
EPR (b)	% en peso	13.9	15.8	13.9	16.8	19.0	13.0
C2(EPR)	% en peso	86.9	77.5	86.9	86.9	77.5	70.0
EPR1 (b1)	% en peso	9.2	11.1	9.2	11.1	13.4	7.9
C2 (EPR1)	% en peso	78.5	83	78.5	78.5	83	63
C2 (PP-H&R&EPR1)	% en peso	9.3	11.7	9.3	9.3	11.7	6.7
XCS (PP-H&R&EPR1)	% en peso	16.4	17.2	16.4	16.4	17.2	12.4
EPR2 (b2)	% en peso	4.7	4.7	4.7	5.7	5.6	6.3

ES 2 755 382 T3

C2(EPR2)	% en peso	95	71	95	95	71	45
C2(HECO)	% en peso	14.4	13.5	14.4	14.4	13.5	9.1
XCS(HECO)	% en peso	21.5	21.6	21.5	21.5	21.6	15.7
C2(XCS, HECO)	% en peso	50.2	50.8	50.2	50.2	50.8	49.2
MFR ₂ (HECO)	g/10min	43	41	43	43	41	39
PE	% en peso	17	17	17	0	0	15
Densidad de PE	kg/m ³	915	915	915	-	-	915
NA polimérico	% en peso	2	2	2	2	2	1
2a NA	% en peso	0.2 ^a	0.2 ^a	0.1 ^b	0	0	0.18 ^a
MFR ₂ (PE.190°C)	g/10min	15	15	15	-	-	15
MFR ₂ (composición)	g/10min	43	36	43	43	41	36

Tabla 4 - Formación de núcleo y caracterización de ejemplos de la invención y comparativos (NA polimérico - concentrado con agente polimérico de formación de núcleo; 2a NA -^a DMDBS resp. ^b NA-21; n.d. -no determinado)

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
NA polimérico	% en peso	2	2	2	2	2	1
2a NA	% en peso	0.2 ^a	0.2 ^a	0.1 ^b	0	0	0.18 ^a
MFR ₂ (total)	g/10min	43	36	43	43	41	36
Tm(PP.DSC)	°C	163	163	163	164	164	162
Tm(PE.DSC)	°C	103	101	101			101
Tc(DSC)	°C	130	130	129	130	130	126
XCS(total)	% en peso	18.5	18.6	18.5	21.5	21.6	13.9
C2(total)	% en peso	29.0	28.2	29.0	14.4	13.5	22.8
C2(XCS)	% en peso	46.5	47.0	46.5	50.2	50.8	42.5
iV(XCS)	dl/g	1.5	1.6	1.5			1.4
Módulo de flexión	MPa	1003	974	980	1001	990	1100
IPT 23°C 1mm	J	9.2	10.0	10.0	4.9	4.9	n.d.

ES 2 755 382 T3

Ejemplo		IE1	IE2	IE3	CE1	CE2	CE3
IPT -20°C 1mm	J	6.2	6.7	8.1	5.3	6.1	n.d.
Nubosidad	%	46	44	50	91	91	36
FM /nubosidad	-	21.8	22.1	19.6	11.0	10.9	30.6

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno heterofásico **caracterizada por** una MFR (230°C/2.16kg) de 30 -200 g/10 min, por lo menos un punto de fusión en el intervalo de 150-165°C y un contenido total de comonomero de 25.0 a 50.0 % en peso, que comprende
- 5 a) 50-85 % en peso de un copolímero de propileno que comprende 0.2 a 1.0 % en peso de etileno y/o una α -olefina C4-C10 que tiene una MFR (230°C/2.16kg) de 50-250 g/10min
- b) 5-25 % en peso de un copolímero elastomérico de propileno que comprende \geq 60 % en peso de etileno y/o una α -olefina C4-C10
- 10 c) 10-25 % en peso de un homo- o copolímero de etileno que tiene una MFR (190°C/2.16kg) de 10-30 g/10min y una densidad de 910-920 kg/m³ y
- d) por lo menos dos agentes de formación de núcleo α .
2. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1 además **caracterizada porque** el copolímero a) de propileno que comprende 0.2 a 1.0 % en peso de etileno y/o una α -olefina C4-C10, comprende
- 15 a1) 35 - 50 % en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, de una fracción de homopolímero de propileno
- a2) 20 - 35 % en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, de una fracción de copolímero aleatorio de propileno.
3. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1 además **caracterizada porque** el copolímero b) elastomérico de propileno que comprende \geq 60 % en peso de etileno y/o una α -olefina C4-C10, comprende
- 20 b1) 5 - 18% en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, de una primera fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno
- b2) 1 - 10 % en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico, de una segunda fracción de copolímero elastomérico de etileno-propileno.
- 25 4. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque**
- d1) uno de los dos o más agentes de formación de núcleo comprendidos en el producto de la presente invención, es un agente polimérico de formación de núcleo.
- 30 5. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque**
- d2) uno de los dos o más agentes de formación de núcleo comprendidos en el producto de la presente invención, es un agente de formación de núcleo a base de sorbitol.
6. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque**
- 35 d1) uno de los dos o más agentes de formación de núcleo comprendidos en el producto de la presente invención es un agente polimérico de formación de núcleo y
- d2) uno de los dos o más agentes de formación de núcleo comprendido en el producto de la presente invención es un agente de formación de núcleo a base de sorbitol.
- 40 7. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 1 además **caracterizada por** tener
- a) un contenido de solubles en xileno frío (XCS), determinado de acuerdo con ISO 16152 (25°C), de por lo menos 15 - 30 % en peso, con base en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásico y
- b) el contenido de comonomero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero heterofásico propileno es por lo menos 40 - 60 % en peso.
- 45 8. Una composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con la reivindicación 7, además **caracterizada por**

tener una relación R,

$$R = FM \text{ [MPa]} / H[\%] \text{ en el intervalo de 15 a 27}$$

en la que (FM) denota el módulo de flexión, (H) la nubosidad cuando se mide sobre placas de 1 mm.

- 5
9. Artículos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
 10. Artículos de acuerdo con la reivindicación 9 **caracterizados por** un espesor de pared de 300 micrómetros a 2 mm.
 11. Uso de la composición de polipropileno heterofásico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para artículos que contienen alimentos, preferiblemente alimentos congelados.