

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 751**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016 PCT/EP2016/067137**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013096**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16745647 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3325554**

54 Título: **Artículos moldeados con equilibrio impacto/rigidez mejorado**

30 Prioridad:

22.07.2015 EP 15177791

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

09.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
LESKINEN, PAULI;
LILJA, JOHANNA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 804 751 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

Artículos moldeados con equilibrio impacto/rigidez mejorado

- 5 La presente invención se refiere a artículos moldeados, preferentemente, artículos moldeados por inyección que tienen un mejor equilibrio impacto/rigidez, de modo que los artículos comprenden una composición de polipropileno heterofásica.

Antecedentes

- 10 Existe una creciente necesidad en el mercado de envases de consumo livianos que puedan fabricarse con espesores de pared más bajos, ya que permite ahorrar energía y materiales. Para proporcionar un material equipado con estas características, es necesario desarrollar un material altamente rígido con buenas propiedades de impacto. La alta rigidez permite espesores de pared más bajos de un artículo de embalaje.

- 15 Sin embargo, el rendimiento al impacto que determina el rendimiento de la aplicación, como la resistencia al impacto de un peso de caída, debe mantenerse en un alto nivel. Adicionalmente, los materiales deben mostrar alta fluidez. De otro modo, no es posible el moldeo por inyección de artículos con un espesor de pared bajo. Los materiales de alto flujo generalmente muestran una alta rigidez debido a cadenas de polímeros más cortas de alta estereo-regularidad y cristalización más rápida. Sin embargo, el rendimiento al impacto se reduce debido a las cadenas de polímero más cortas que forman menos enredos. Por lo tanto, el reto es obtener un material que combine alta fluidez y rigidez y un buen rendimiento al impacto.

- 20 Existe particularmente la necesidad de composiciones de polímeros de propileno adecuadas para preparar artículos moldeados, preferentemente artículos de moldeo por inyección, especialmente para aplicaciones de moldeo por inyección de pared delgada, que cumplen los requisitos descritos anteriormente.

- 25 Sin embargo, al menos algunos de estos requisitos solo pueden lograrse a expensas de otros de estos objetos. Por ejemplo, con el aumento del índice de fluidez, se puede mejorar la rigidez, sin embargo, las propiedades de impacto disminuyen significativamente. Por tanto, el comportamiento al impacto y el índice de fluidez de un polímero se comportan de manera opuesta.

Se sabe que la resistencia al impacto del polipropileno se puede mejorar dispersando una fase de caucho dentro de la matriz polimérica, obteniendo de este modo una composición de polipropileno heterofásica.

- 35 Dichos copolímeros heterofásicos de propileno comprenden una matriz que es bien un homopolímero de propileno o bien un copolímero de propileno aleatorio en el que una fase amorfa, que contiene un caucho de copolímero de propileno (elastómero), está dispersado. De este modo, la matriz de polipropileno contiene inclusiones dispersadas (finamente) que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el elastómero. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro del copolímero de propileno heterofásico, siendo dichas inclusiones, por ejemplo, visibles por medio de microscopia de alta resolución, tal como microscopia electrónica o microscopia de fuerza de barrido o microscopia de fuerza atómica o mediante análisis térmico dinámico (DMTA). Además, el polipropileno heterofásico puede contener hasta cierto punto un polietileno cristalino, que es un producto secundario de la reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico. Tal polietileno cristalino está presente como inclusión de la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

- 45 Ya se han descrito muchos tipos diferentes de sistemas heterofásicos dependiendo del deseo individual y los usos finales.

- 50 Sin embargo, todavía existe la necesidad de artículos moldeados que comprendan una composición de polipropileno heterofásica, que muestran un mejor equilibrio de impacto/rigidez y son especialmente adecuados para aplicaciones moldeadas por inyección de pared delgada.

- 55 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado con tal equilibrio mejorado de impacto/rigidez, particularmente un artículo moldeado por inyección, como un artículo moldeado por inyección de pared delgada.

Sumario de la invención

- 60 La presente invención se basa en el hallazgo de que los objetos anteriormente mencionados pueden conseguirse mediante un artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno concreta.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno heterofásica que comprende

- 65 (A) de 68 a 90 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de péntada según lo determinado por espectroscopia de RMN de ^{13}C - de más del 96 % en moles y

un índice de fluidez (MFR_M) de la matriz según lo determinado a 230 °C y 2,16 kg de carga según la norma ISO 1133 en el intervalo de 20 a 600 g/10 min,

(B) de 10 a 32 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo con del 28 al 50 % en peso de etileno y/o una α -olefina con 4-10 átomos de carbono, presentes en la composición como partículas dispersas,

y
(C) de 0 a 5,0 % en peso de un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina con 3-10 átomos de carbono presentes en la composición como inclusiones de las partículas dispersas de (B),

(D) de 0 a 1,0 % en peso de un agente alfa-nucleante para la fase α y/o y del polipropileno isotáctico,

caracterizándose adicionalmente dicha composición por un índice de fluidez total (MFR_T) determinado a 230 °C y 2,16 kg de carga según la norma ISO 1133 en el intervalo de 6,0 a 200 g/10 min, una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25 °C según la norma ISO 16152 en el intervalo de 15 a 35 % en peso, y una relación MFR_T/MFR_M de $\leq 1,0$,

de modo que la suma de las cantidades porcentuales de los componentes individuales de la composición es igual al 100 por ciento, y

de modo que el artículo moldeado cumple la siguiente inecuación de fórmula (I)

$$TL > 3400 - 1293 \times DH + 383 \times DH^2 - 38 \times DH^3,$$

en la que

TL es la fuerza de carga superior [N] medida según la norma DIN 55526 en baldes vacíos de 10 litros producidos por moldeo por inyección y

DH es la altura de caída [m] medida de acuerdo con el método de ensayo como se describe en la parte experimental.

En una realización de la presente invención, el artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno heterofásica está libre de ésteres de ácido ftálico, así como sus respectivos productos de descomposición; preferentemente, el artículo moldeado que comprende la composición de polipropileno heterofásica está libre de compuestos ftálicos, así como sus respectivos productos de descomposición.

De acuerdo con la presente invención, el término "compuestos ftálicos" se refiere al ácido ftálico (n.º CAS 88-99-3), sus monoésteres y diésteres con alcoholes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, así como anhídrido ftálico.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un artículo moldeado en el que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) es el componente principal presenta un muy buen equilibrio de rigidez/impacto.

Por lo tanto, en una realización específica, la presente invención se refiere a un artículo moldeado por inyección, como un elemento de embalaje de pared delgada, que comprende el copolímero de propileno heterofásico (HECO) definido anteriormente. Más preferentemente, la presente invención se refiere a un elemento de embalaje de pared delgada que es un recipiente abierto con un volumen total de 1,0 a 25 litros, opcionalmente en combinación con una tapa ajustada para dicho recipiente.

Como se usa en el presente documento, la expresión "artículo moldeado" pretende abarcar artículos que se producen mediante cualquier técnica de moldeo convencional, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por estiramiento, moldeo por compresión, rotomoldeo o moldeo por inyección, estiramiento y soplado.

El término no pretende abarcar artículos producidos por colada o extrusión. Por lo tanto, el término no pretende incluir películas u hojas.

Preferentemente, el artículo moldeado es un artículo que se produce por moldeo por inyección.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

La cantidad del copolímero de propileno heterofásico (HECO) en el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección es al menos 60 % en peso, más preferentemente al menos el 70 % en peso, todavía más preferentemente al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, como de 95 a 100 % en peso. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno heterofásico (HECO) sea el único polímero en el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección. En consecuencia, en una realización especialmente preferida, el presente artículo moldeado, preferentemente, en el artículo moldeado por inyección consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO).

Además, la presente invención también se refiere a elementos de embalaje de pared delgada, como elementos de embalaje de pared delgada producidos por moldeo por inyección, que comprende al menos 70 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente al menos el 95 % en peso, aún más preferentemente que consiste en el copolímero de propileno heterofásico (HECO) como se define en el presente documento.

Los elementos de embalaje de pared delgada, como elementos de embalaje de pared delgada producidos por moldeo por inyección, preferentemente, tienen un espesor de pared igual o inferior a 5,0 mm, preferentemente en el intervalo de 0,2 a 4,0 mm, más preferentemente en el intervalo de 0,3 a 3,0 mm.

- 5 Dichos elementos de embalaje de pared delgada se producen, preferentemente, mediante moldeo por inyección. Además, el elemento de embalaje de pared delgada es, preferentemente, un recipiente con tapa abierta con un volumen total de 1,0 a 25 litros, opcionalmente en combinación con una tapa ajustada para dicho recipiente. Los ejemplos de tales recipientes son cajas para transporte y almacenamiento, bandejas, baldes, baldes, cuencos y similares.
- 10 Los recipientes pueden ser de forma redonda, ovalada, rectangular, cuadrada o irregular en proyección vertical y puede ser colapsable o plegable, pero también apilable.

- El artículo moldeado, preferentemente, en el artículo moldeado por inyección se caracteriza por un índice de fluidez MFR₂ (230 °C) en el intervalo de 6,0 a 200,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 6,5 a 180 g/10 min y, más preferentemente, en el intervalo de 7,0 a 160 g/10 min
- 15

También se prefiere que el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección sea termomecánicamente estable.

- 20 Por consiguiente, se aprecia que el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección, tiene una temperatura de fusión de al menos 160 °C, más preferentemente de al menos 162 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 163 a 170 °C.

- La fracción soluble en frío en xileno (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) del artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección, está en el intervalo de 15,0 a 35,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 16,0 nm a 30,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo de 18,0 a 28,0 % en peso.
- 25

- En una realización preferida, el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección se caracteriza por un mejor equilibrio impacto/rigidez.
- 30

- El rendimiento al impacto del artículo moldeado, preferentemente el artículo moldeado por inyección, se prueba con la prueba de altura de caída
- Dichas pruebas de caída se realizan a temperatura ambiente (23 °C) con baldes de 10 litros llenos de agua producidos por moldeo por inyección y cerrados con una tapa a presión. Los baldes se levantan a cierta altura y luego se dejan caer. Si el balde no se desmorona, la altura aumenta en 10 cm y se repite el procedimiento. Si el balde se desmorona, la altura se reducirá en 10 cm. La altura de caída se calcula usando la fórmula siguiente:
- 35

$$\text{altura de caída} = \frac{\text{Número de baldes a cierta altura} \times \text{altura}}{\text{número total de baldes probados}}$$

- 40 Por lo tanto, el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección según la presente invención muestra una altura de caída a 23 °C de al menos 1,0 m, preferentemente de 1,2 m a 6,0 m, más preferentemente de 1,5 m a 5,0 y aún más preferentemente de 1,7 m a 4,5 m.

- El rendimiento de rigidez del artículo moldeado, preferentemente el artículo moldeado por inyección, se prueba con la prueba de carga superior medida según la norma DIN 55526 en baldes vacíos de 10 litros producidos por moldeo por inyección.
- 45

- El balde (espécimen de prueba) se comprime a 23 °C en posición vertical entre dos placas de compresión paralelas con velocidad constante, registrando la fuerza resultante y la distancia (trayectoria transversal). Se aplica una fuerza previa de -10 N a 1 mm/min para lograr una curva de fuerza/deformación bastante lineal, seguido de pruebas de compresión a 10 mm/min. La prueba se limita al intervalo de deformación reversible y se detendrá después de una deformación de 3,5 mm. Se analizan 5 muestras y se promedia la fuerza de carga superior máxima resultante.
- 50

- Por lo tanto, el artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección, según la presente invención muestra una fuerza de carga superior de al menos 1.900 N, preferentemente, al menos 1.920 N hasta 3.500 y, más preferentemente, 1.950 N hasta 3.000 N.
- 55

El artículo moldeado, preferentemente en el artículo moldeado por inyección de acuerdo con la presente invención, tiene que cumplir la siguiente inecuación de fórmula (I)

- 60
$$TL > 3400 - 1293 \times DH + 383 \times DH^2 - 38 \times DH^3,$$

en la que

TL es la fuerza de carga superior [N] medida según la norma DIN 55526 en baldes vacíos de 10 litros producidos

por moldeo por inyección y

DH es la altura de caída [m] medida de acuerdo con el método de ensayo como se describe en la parte experimental.

- 5 Los artículos moldeados, preferentemente, los artículos moldeados por inyección que cumplen esta inecuación, muestran el equilibrio de rigidez/impacto mejorado o excelente deseado.

Como se ha indicado anteriormente, este equilibrio mejorado/excelente de impacto/rigidez se logra utilizando el copolímero de propileno heterofásico especial (HECO).

- 10 Por lo tanto, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) especial se describirá a continuación con más detalle:
La composición de polipropileno heterofásica en particular que se usa en la presente invención comprende al menos el componente (A) y el componente (B) y, opcionalmente, también los componentes (C) y (D).

15 **Componente auxiliar (A):**

El componente (A) de la composición de polipropileno heterofásica en particular es un homopolímero de propileno isotáctico cristalino que forma la matriz de la composición de polipropileno heterofásica.

- 20 El homopolímero de expresión usado en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste, sustancialmente, es decir, en al menos 97 % en peso, preferentemente en al menos 98 % en peso, más preferentemente de al menos el 99 % en peso, aún más preferentemente en al menos 99,8 % en peso de unidades de propileno. En una realización preferida solo son detectables las unidades de propileno en el homopolímero de propileno.

- 25 La matriz de homopolímero de propileno es isotáctica y tiene una alta concentración de péntada, es decir, superior al 96 % molar, como una concentración de quintuplete de al menos 96,3 % molar. La concentración de quintuplete es, preferentemente, del 96,5 % molar hasta el 99,9 % y, más preferentemente, del 96,7 % molar al 99,8 %.

- 30 La matriz de homopolímero de propileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (norma ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) en el intervalo de 20,0 a 600 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 25,0 a 550 g/10 min y, más preferentemente, en el intervalo de 30,0 a 500 g/10 min. El MFR₂ de la matriz se denomina índice de fluidez de la matriz (MFR_M).

- Además, se prefiere que la cantidad de fracciones solubles en xileno de la matriz de homopolímero de propileno no sea demasiado alta. La fracción de solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío determinada por disolución en xileno hirviendo y dejando que la parte insoluble cristalice en la solución de enfriamiento (determinada a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas de polímeros de baja estereo-regularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas. Por consiguiente, se prefiere que la fracción de solubles en xileno de la matriz de homopolímero de propileno esté en el intervalo de 0,5 % en peso a 5,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 0,7 % en peso al 4,0 % en peso. En una realización aún más preferida, la fracción de solubles en xileno está en el intervalo de 1,0 % en peso a 3,5 % en peso.

- El homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión T_{m1} y una entalpía de fusión H_{m1} como se determina mediante análisis DSC de acuerdo con la norma ISO 11357.

- 45 Preferentemente, La T_{m1} del homopolímero de propileno está dentro del intervalo de 160 °C a 170 °C, más preferentemente, en el intervalo de 161 °C a 169 °C y, lo más preferentemente, en el intervalo de 162 °C a 168 °C. Preferentemente, la H_{m1} del homopolímero de propileno está en el intervalo de 70 J/g a 100 J/g, más preferentemente en el intervalo de 70 J/g a 95 J/g y, lo más preferentemente, dentro del intervalo de 70 J/g a 92 J/g.

- 50 La matriz de homopolímero de propileno puede ser unimodal o multimodal, como bimodal. Preferentemente, la matriz de homopolímero de propileno es multimodal, especialmente bimodal. En cuanto a la definición de unimodal y multimodal, como bimodal, se refiere a la definición siguiente. Cuando la matriz de homopolímero de propileno comprende dos o más polímeros de propileno diferentes, estos pueden ser polímeros con diferente composición de monómero y/o con diferentes distribuciones de peso molecular. 55 Estos componentes pueden tener composiciones y tacticidades de monómeros idénticas o diferentes.

- Cuando la fase de la matriz de homopolímero de propileno es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular, puede prepararse en un proceso de una sola fase, por ejemplo, un proceso de suspensión o fase gaseosa en un reactor de suspensión o fase gaseosa. Preferentemente, una fase de matriz unimodal se polimeriza como una polimerización en suspensión. Como alternativa, la matriz unimodal puede producirse en un proceso multifase usando 60 en cada fase condiciones de proceso que dan como resultado propiedades de polímero similares.

- La matriz de homopolímero de propileno, si es de carácter multimodal o bimodal, se puede producir mezclando diferentes tipos de polímeros, es decir, de diferente peso molecular y/o contenido de comonómero. Sin embargo, en tal caso, se prefiere que los componentes poliméricos de la matriz de polipropileno se produzcan en un proceso de etapas secuenciales, usando reactores en configuración en serie y funcionando en diferentes condiciones de reacción. 65

Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de pesos moleculares y/o distribución de contenido de comonomero.

Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonomero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de pesos moleculares o la curva de distribución del contenido de monómero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o al menos estar ampliada de forma distintiva cuando se compara con las curvas de las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

Componente auxiliar (B):

El componente (B) de la composición de polipropileno heterofásica en particular es un copolímero de propileno predominantemente amorfo que está presente en la composición como partículas dispersas. (es decir, fase dispersa)

Los comonomeros adecuados para el copolímero de propileno son etileno y/o α -olefinas con 4-10 átomos de carbono. Las α -olefinas C₄-C₁₀ son 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferentemente, el componente (B) es un copolímero de propileno y etileno.

La cantidad de etileno y/o α -olefinas con 4-10 átomos de carbono en el componente (B) está en el intervalo de 28 a 50 % en peso, preferentemente en el intervalo de 30 a 48 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo de 32 a 46 % en peso.

Al igual que la matriz de homopolímero de propileno, la fase dispersa puede ser unimodal o multimodal, como bimodal.

En una realización, la fase dispersa es unimodal. Más particularmente, la fase dispersa es, preferentemente, unimodal en vista de la viscosidad intrínseca y/o la distribución del comonomero. En cuanto a la definición de unimodal y multimodal, como bimodal, se refiere a la definición anterior.

Componente auxiliar (C)

Como componente (C) está opcionalmente presente un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina con 3-10 átomos de carbono. Las α -olefinas con 3-10 átomos de carbono son, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

El copolímero de etileno cristalino es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de la composición de polipropileno heterofásica. Tal copolímero de etileno cristalino está presente como inclusión en la fase amorfa debido a razones termodinámicas.

El copolímero de etileno cristalino tiene una temperatura de fusión T_{m2} y una entalpía de fusión H_{m2} como se determina mediante análisis DSC de acuerdo con la norma ISO 11357.

Preferentemente, la T_{m2} del copolímero de etileno cristalino está dentro del intervalo de 105 °C a 130 °C, más preferentemente, en el intervalo de 110 °C a 127 °C y, lo más preferentemente, en el intervalo de 112 °C a 124 °C. Preferentemente, La H_{m2} del copolímero de etileno cristalino es inferior a 7,0 J/g, más preferentemente inferior a 3,5 J/g y, lo más preferentemente, inferior a 2,5 J/g.

Componente auxiliar (D)

Como componente (D), opcionalmente está presente un agente alfa-nucleante para la fase α y/o γ del polipropileno isotáctico.

Es bien sabido que diferentes tipos de agentes nucleantes de cristales afectarán a la estructura cristalina del polímero de manera diferente, mejorando la presencia y las cantidades relativas de modificaciones cristalinas específicas de polipropileno isotáctico, como la modificación α monoclinica, la modificación β pseudo hexagonal y la modificación γ ortorrómbica.

Si bien la estructura del polímero afectará al grado de expresión de una nucleación específica, El tipo de cristal formado estará determinado por el agente de nucleación.

El agente alfa-nucleante (D), si está presente, generalmente se añade en pequeñas cantidades de 0,0001 a 1,0 % en peso, preferentemente del 0,0005 al 0,8 % en peso y, más preferentemente, del 0,001 al 0,5 % en peso.

El agente α -nucleante (D) puede ser cualquier compuesto que actúe como agente nucleante para la modificación α monoclinica y/o la modificación γ ortorrómbica de polipropileno.

Hablando en general, se pueden distinguir dos clases de agentes α -nucleantes, a saber, agentes nucleantes en partículas y agentes nucleantes solubles.

Los agentes nucleantes en partículas muestran un mecanismo de dispersión convencional para el cual el tamaño de partícula y la diferencia de polaridad con el polímero son decisivos. Los ejemplos de esta clase son los agentes nucleantes inorgánicos como el talco, pero también agentes nucleantes orgánicos como el benzoato de sodio,

organofosforados y sales del ácido *p-terc*-butilbenzoico, así como agentes nucleantes poliméricos como compuestos de vinilo polimerizado, tales como polivinilciclohexano o politetrafluoroetileno. Otros detalles sobre estos agentes nucleantes se pueden encontrar en, por ejemplo, los documentos WO 99/24479 y WO 99/24501.

- 5 Los agentes nucleantes solubles son aquellos con una secuencia de disolución al calentar y recrystalizar tras el enfriamiento, definiendo el grado de dispersión. En este último caso, la solubilidad y la forma de cristal resultante son decisivas para la eficiencia. Los ejemplos de esta clase son agentes nucleantes, como derivados de sorbitol, por ejemplo di(alquilbenciliden)sorbitoles como 1,3:2,4-25 dibencilidensorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden) sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbenciliden) sorbitol y 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, así como también derivados de nonitol, por ejemplo, 1,2,3-tridesoxi-4,6;5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]nonitol, y benceno-trisamidas como 1,3,5-bencenotrisamidas sustituidas como N,N',N"-tris-*terc*-butil-1,3,5-bencenotricarboxamida, N,N',N"-tris-ciclohexil-1,3,5-benceno-tricarboxamida y N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida.

- 15 Sin embargo, en caso de que la composición de polipropileno heterofásica comprenda un agente α -nucleante, la composición de polipropileno heterofásica tiene, preferentemente, una temperatura de cristalización superior a la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásica no nucleada, de modo que la temperatura de cristalización de la composición de polipropileno heterofásica nucleada es superior a 120 °C según lo determinado mediante análisis DSC de acuerdo con la norma ISO 11357.

20 **Composición heterofásica auxiliar**

La composición de polipropileno heterofásica de las presentes invenciones se caracteriza además por un índice de fluidez total (MFR_T) (norma ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) en el intervalo de 6,0 a 200 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 6,5 a 180 g/10 min y, más preferentemente, en el intervalo de 7,0 a 160 g/10 min.

- 25 La relación del índice de fluidez total de la composición de polipropileno heterofásica y el índice de fluidez de la matriz de homopolímero de propileno MFR_T/MFR_M es $\leq 1,0$.

- 30 Preferentemente, la relación MFR_T/MFR_M está en el intervalo de 0,2 a 0,75, más preferentemente, en el intervalo de 0,2 a 0,5.

El índice de fluidez total final de la composición de polipropileno heterofásica puede lograrse directamente mediante un proceso secuencial de polimerización en múltiples reactores, como se describe más adelante o mediante reducción de viscosidad por craqueo térmico con peróxido, como se describirá más adelante.

- 35 Una composición de polipropileno heterofásica preparada mediante un proceso de polimerización secuencial de múltiples reactores con posterior reducción de viscosidad por craqueo térmico tiene una matriz de homopolímero de propileno con un índice de fluidez de la matriz MFR_M de al menos 20 g/10 min (norma ISO 1133; 230 °C; 2,16 kg) y un índice de fluidez total inicial antes de la reducción de viscosidad por craqueo térmico MFR_R de 5,0 a 100 g/10 min.

- 40 La fracción de solubles en frío en xileno (XCS) medida de acuerdo con la norma ISO 16152 (25 °C) de la composición de polipropileno heterofásica está en el intervalo de 15,0 a 35,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 16,0 a 32,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo de 18,0 a 28,0 % en peso.

- 45 Además, se aprecia que la fracción de solubles en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásica se especifica por su viscosidad intrínseca.

Para la presente invención, se aprecia que la fracción de solubles en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásica tiene una viscosidad intrínseca (η) medida de acuerdo con la norma ISO 1628/1 (a 135 °C en decalina) en el intervalo de 1,8 a menos de 5,0 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 2,0 dl/g a 4,5 dl/g y, más preferentemente, en el intervalo de 2,1 dl/g a menos de 4,0 dl/g.

- 50 Además, se prefiere que el contenido del comonomero, preferentemente, el contenido de etileno, de la fracción de solubles en frío en xileno (XCS) de la composición de polipropileno heterofásica está en el intervalo de 30,0 a 52,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 31,0 a 50,0 % en peso, y, más preferentemente, en el intervalo de 32,0 a 49,0 % en peso.

Los comonomeros presentes en la fracción de solubles en frío en xileno (XCS) son los definidos anteriormente para el copolímero de propileno (componente B). En una realización preferida, el comonomero es solo etileno.

- 60 También se aprecia que el contenido total de los comonomeros, es decir, la suma del contenido de etileno y α -olefinas con de 4 a 10 átomos de carbono, en la composición de polipropileno heterofásica total es bastante moderada.

Por consiguiente, se prefiere que la composición de polipropileno heterofásica tenga un contenido de comonomero total, preferentemente, el contenido de etileno, en el intervalo de 5,0 a 18,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 6,0 a 15,0 % en peso y, más preferentemente, en el intervalo de 6,5 a 13,0 % en peso.

- 65 Además, la composición de polipropileno heterofásica de la invención tiene al menos una primera temperatura de

transición vítrea $T_g(1)$ y una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$, en la que dicha primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ está por encima de la segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$. La temperatura de transición vítrea T_g se determina mediante térmico dinámico (DMTA) de acuerdo con la norma ISO 6721-7.

- 5 Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásica tiene una primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ en el intervalo de -4 a +4 °C y/o una segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ en el intervalo de -65 a -45 °C. La estructura multifase de la composición de polipropileno heterofásica (predominantemente copolímero de propileno amorfo disperso en la matriz) puede identificarse por la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas. La primera temperatura de transición vítrea más alta ($T_g(1)$) representa la matriz, es decir, el homopolímero de polipropileno cristalino, mientras que la segunda temperatura de transición vítrea ($T_g(2)$) inferior refleja el copolímero de propileno predominantemente amorfo de la composición de polipropileno heterofásica.

Preferentemente, la primera temperatura de transición vítrea $T_g(1)$ está en el intervalo de -3 a +3 °C, más preferentemente, en el intervalo de -2 a +2 °C.

- 15 La segunda temperatura de transición vítrea $T_g(2)$ está, preferentemente, en el intervalo de -62 a -48 °C, más preferentemente, en el intervalo de -60 a -50 °C.

- 20 La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención tiene una energía de punción (23 °C) como se determina en la prueba de peso de caída instrumental (IFW) según la norma ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm a +23 °C y una velocidad de prueba de 2,2 m/s de al menos 20 J. La energía de punción (23 °C) está, preferentemente, en el intervalo de 20 a 50 J y, más preferentemente, en el intervalo de 20 a 45 J.

Además, la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención cumple, preferentemente, la inecuación

- 25
$$\text{La energía de punción (23 °C)} > 80 - 20 \cdot iV(\text{XCS})$$

en la que $iV(\text{XCS})$ es la viscosidad intrínseca de la fracción XCS medida de acuerdo con la norma DIN ISO 1628/1 en decalina a 135 °C.

- 30 La resistencia al impacto con entalla Charpy de la composición de polipropileno heterofásica a 23 °C, medida de acuerdo con la norma ISO 179-1eA, está en el intervalo de 2,0 a 35,0 kJ/m², preferentemente en el intervalo de 2,5 a 30,0 kJ/m² y, más preferentemente, en el intervalo de 3,0 a 25,0 kJ/m².

- 35 La resistencia al impacto con entalla de Charpy de la composición de polipropileno heterofásica a -20 °C, medida de acuerdo con la norma ISO 179-1 eA, está, preferentemente, en el intervalo de 1,5 a 10,0 kJ/m², preferentemente en el intervalo de 1,6 a 9,0 kJ/m² y, más preferentemente, en el intervalo de 1,7 a 8,5 kJ/m².

- 40 En una realización preferida, la composición de polipropileno heterofásica está, preferentemente, exenta de ésteres de ácido ftálico, así como sus respectivos productos de descomposición, es decir, ésteres de ácido ftálico, normalmente utilizada como donante interno de catalizadores de Ziegler-Natta utilizados para su producción. Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásica está exenta de compuestos ftálicos, así como de sus respectivos productos de descomposición, es decir, compuestos ftálicos normalmente utilizados como donantes internos de catalizadores de Ziegler-Natta.

- 45 La expresión "exento de" ésteres de ácido ftálico, preferentemente compuestos de ftálico, en el significado de la presente invención se refiere a una composición de polipropileno heterofásica en la que no hay ésteres de ácido ftálico así como no hay productos de descomposición respectivos, preferentemente, no hay compuestos ftálicos, así como no se detecta ningún producto de descomposición originado a partir del catalizador de Ziegler Natta.

- 50 La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención está compuesta por los componentes (A) y (B) y los componentes opcionales (C) y (D).

El componente (A) está presente en una cantidad de 68 a 90 % en peso, preferentemente entre 70 y 87 % en peso y, más preferentemente, entre 72 y 86 % en peso

- 55 El componente (B) está presente en una cantidad de 32 a 10 % en peso, preferentemente, entre 30 y 12 % en peso y, más preferentemente, entre 26 y 14 % en peso.

El componente (C) está presente en una cantidad de 0 a 10 % en peso, preferentemente, entre 0,5 y 7,0 % en peso y, más preferentemente, entre 0,8 y 5,0 % en peso.

- 60 El componente (D) está presente en una cantidad de 0 a 1,0 % en peso, preferentemente del 0 al 0,8 % en peso y, más preferentemente, del 0 al 0,5 % en peso.

- 65 La suma de las fracciones (A), (B), (C) y (D) es del 100 % en peso o menos, dependiendo de la presencia de fracciones o aditivos adicionales. Los intervalos en porcentaje en peso (% en peso) tal como se usan en el presente documento definen la cantidad de cada una de las fracciones o componentes basada en la composición de polipropileno heterofásica completa según la presente invención. Todas las fracciones y componentes juntos dan una suma de 100

en peso.

La composición de polipropileno heterofásica según la presente invención, aparte de los componentes poliméricos y el agente α -nucleante (D) puede comprender componentes no poliméricos adicionales, por ejemplo, aditivos para fines diferentes.

Los siguientes son aditivos opcionales: proceso y estabilizadores de calor, pigmentos y otros agentes colorantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes antibloqueantes, agentes de deslizamiento, estabilizantes UV y secuestrantes de ácido.

Dependiendo del tipo de aditivo, estos se pueden añadir en una cantidad de 0,001 a 2,0 % en peso, en función del peso de la composición de polipropileno heterofásica.

Preparación de la composición de polipropileno heterofásica

La composición de polipropileno heterofásica se puede producir en un proceso de múltiples etapas que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que la matriz de homopolímero de polipropileno (A) se produce primero y en una etapa posterior el copolímero de propileno (B) se produce en presencia de la matriz (A) o mezclando el polímero de matriz (A) con el copolímero de propileno (B) después su polimerización.

Sin embargo, más deseablemente, la composición de polipropileno heterofásica se produce en un proceso de múltiples etapas.

En una realización preferida en particular, la matriz de homopolímero de polipropileno (A) se produce en al menos un reactor de suspensión y posteriormente el copolímero de propileno (B) se produce en al menos un reactor de fase gaseosa. Por consiguiente, la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención puede producirse normalmente en una cascada de al menos 2 reactores hasta 3 reactores con un cuarto reactor opcional, donde el primer reactor es un reactor líquido en masa, preferentemente de diseño de bucle, y todos los reactores posteriores son reactores de fase gaseosa, preferentemente de diseño de lecho fluidizado.

Preferentemente, los componentes producidos en los dos primeros reactores son homopolímeros de propileno cristalizables (obteniendo la matriz), mientras que el componente producido en el tercer reactor es un copolímero predominantemente amorfo con mayores cantidades de comonómero. Opcionalmente, se puede producir un componente adicional en el cuarto reactor, que es también un copolímero predominantemente amorfo o un homopolímero o copolímero de etileno cristalino. Según una realización específica, solo se utilizan tres reactores, de modo que el segundo reactor se sortea o el cuarto reactor no se utiliza.

Según otra realización específica, solo se utilizan el primer y el tercer reactor.

Se prefiere que

(a) en un primer reactor, el propileno se polimeriza, de modo que se obtiene una primera fracción de homopolímero de propileno,

(b) transferir dicha primera fracción de homopolímero de propileno a un segundo reactor,

(c) polimerizar en dicho segundo reactor, en presencia de la primera fracción de homopolímero de propileno, más propileno, obteniendo una segunda fracción de homopolímero de propileno, dicha primera fracción de homopolímero de propileno y dicha segunda fracción de homopolímero de propileno forman la matriz (A),

(d) transferir dicha matriz (A) en un tercer reactor,

(e) polimerizar en dicho tercer reactor en presencia de la matriz (A) propileno y etileno y/o α -olefina C_4 a C_{10} , obteniendo un copolímero de propileno predominantemente amorfo (B), dicha matriz (A) y dicho copolímero de propileno predominantemente amorfo (B) forman la composición de polipropileno heterofásica.

Al usar, como se ha indicado anteriormente, un reactor de bucle y al menos un reactor de fase gaseosa en configuración en serie y que funciona en diferentes condiciones, se puede obtener una matriz de homopolímero de propileno (A) multimodal (por ejemplo, bimodal).

El primer reactor es preferentemente un reactor en suspensión y puede ser cualquier reactor de tanque tanto continuo como simple agitado por lotes o un reactor en bucle que funciona a granel o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, un reactor de suspensión es, preferentemente, un reactor de tipo bucle (a granel).

El segundo reactor y el tercer reactor son, preferentemente, reactores de fase gaseosa. Dichos reactores en fase gaseosa pueden ser cualquiera reactor tanto de mezcla mecánica como de lecho fluido. Preferentemente, los reactores en fase gaseosa comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades del gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se entiende que el reactor en fase gaseosa es un reactor de tipo lecho fluido preferentemente con un agitador mecánico.

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor es un reactor de suspensión, como reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor son reactores de fase gaseosa. Por consiguiente, para el presente proceso, se usan al menos tres, preferentemente se usan tres reactores de polimerización, a saber, un reactor de suspensión, como reactor de bucle, un primer reactor de fase gaseosa y un segundo reactor de fase gaseosa conectados en serie. Si fuera necesario antes del reactor de suspensión, se coloca un reactor de prepolimerización.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "fase bucle-gas", desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) y se describe, por ejemplo, en la literatura de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Otro proceso de fase de suspensión-gaseosa adecuado es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferentemente, en el presente proceso para producir la composición de polipropileno heterofásica como se ha definido anteriormente en las condiciones para el primer reactor, es decir, el reactor en suspensión, tal como un reactor de bucle, pueden ser las siguientes:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de aproximadamente 50 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 68 y 95 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 2.000 kPa a 8.000 kPa (20 bares a 80 bares), preferentemente entre 4.000 kPa y 7.000 kPa (40 bares y 70 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, reactor de fase gaseosa, donde las condiciones son, preferentemente, las siguientes:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de aproximadamente 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está dentro del intervalo de 500 kPa a 5.000 kPa (5 bares a 50 bares), preferentemente entre 1.500 kPa y 3.500 kPa (15 bares y 35 bares),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

La condición en el tercer reactor es similar a la del segundo reactor.
El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas de reactor.

En una realización del proceso para producir la composición de polipropileno heterofásica, el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, el bucle está en el intervalo de 0,1 a 3,5 horas, por ejemplo, 0,15 a 3,0 horas, y el tiempo de residencia en el reactor en fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,5 a 5,0 horas. Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, en el reactor en suspensión, como en el reactor en bucle, y/o en modo condensado en los reactores en fase gaseosa.

Preferentemente, el proceso comprende también una etapa de prepolimerización con el sistema de catalizador, como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un catalizador simultáneo.

En una realización preferida, la etapa de prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización de suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad minoritaria de otros reactivos y opcionalmente componentes inertes disueltos en el anterior.

La reacción de prepolimerización se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 10 a 60 °C, preferentemente de 15 a 50 °C, y más preferentemente de 20 a 45 °C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 2.000 a 10.000 kPa (20 a 100 bares), por ejemplo 30 a 70 bares (3.000 a 7.000 kPa).

Los componentes del catalizador se introducen todos preferentemente en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el catalizador simultáneo (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que solo una parte del catalizador simultáneo se introduzca en la etapa de prepolimerización y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También, en dichos casos, es necesario introducir tanto catalizador simultáneo en la etapa de prepolimerización que se obtenga en la misma una reacción de polimerización suficiente.

Es posible añadir también otros componentes a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno en la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción están comprendidos en los conocimientos del experto en la materia.

De acuerdo con la invención, la composición de polipropileno heterofásica se obtiene mediante un procedimiento de polimerización de múltiples etapas, como se ha descrito anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador.

Como se ha señalado anteriormente en el proceso específico para la preparación de la composición de polipropileno heterofásica como se ha definido anteriormente, se debe utilizar un catalizador de Ziegler-Natta específico.

En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta se describirá ahora con más detalle.

El catalizador usado en la presente invención es un catalizador de Ziegler-Natta sólido, que comprende compuestos de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2, como magnesio, y un donante interno que es, preferentemente, un compuesto no ftálico, más preferentemente un éster de ácido no ftálico, siendo aún más preferentemente un diéster de ácido dicarboxílico no ftálico como se describe con más detalle posteriormente. Por lo tanto, el catalizador está completamente exento de compuestos de ftálico no deseados. Además, el catalizador sólido no tiene ningún material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, sino que el catalizador está autosoportado.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene.

En consecuencia, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se obtiene, preferentemente, mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) proporcionar una solución del alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_mX_{2-m'}$, donde M es metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de C₂ a C₁₆ átomos de carbono y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) añadir dicha solución de la etapa a) al menos a un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y

c) obtener las partículas sólidas del componente catalizador,

y añadir un donante electrónico interno, preferentemente, un donante interno no ftálico, en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donante interno o precursor del mismo se añade, preferentemente a la solución de la etapa a).

Según el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta se puede obtener mediante un método de precipitación o mediante un método de solidificación en emulsión (sistema bifásico líquido/líquido) dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c).

En ambos métodos (precipitación o solidificación en emulsión) la química del catalizador es la misma.

En el método de precipitación se realiza la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferentemente, en el intervalo de temperatura de 55 a 110 °C, más preferentemente, en el intervalo de 70 a 100 °C, para asegurar la precipitación completa del componente catalítico en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de solidificación en emulsión, en la etapa b), la solución de la etapa a) se añade normalmente al menos a un compuesto de metal de transición a una temperatura inferior, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente, de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente de -10 a menos de 40 °C, preferentemente, de -5 a 30 °C. Las gotículas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalítica activa. La solidificación (etapa c) de las gotículas se realiza adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

El catalizador preparado mediante el método de solidificación en emulsión se usa preferentemente en la presente invención.

En una realización preferente en la etapa a) se usa la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx).

Preferentemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

Los compuestos alcoxi de magnesio (Ax), (Ax') y (Bx) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o alcoholes como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse separadamente

compuestos alcoxi de magnesio o incluso pueden estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

5 Los ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son monoéteres de alcoholes dihidricos (monoéteres de glicol). Los alcoholes preferentes (A) son glicol C₂ a C₄ monoéteres, en donde los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y 1,3-propilenglicol-monobutiléter, 3-butoxi-2-propanol, con 2-(2-etilhexiloxi)etanol y 1,3-propilenglicol-monobutiléter, siendo particularmente preferido 3-butoxi-2-propanol.

10 Alcoholes monohidroxílicos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₆-C₁₀ de cadena lineal o ramificada. El alcohol monohídrico más preferente es 2-etil-1-hexanol u octanol.

Preferentemente, una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o una mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se usan y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 8:1 a 2:1, más preferentemente, de 5:1 a 3:1.

20 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcoholes, como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilmagnesio. Los grupos alquilo son alquilo C₁-C₂₀ similares o diferentes, preferentemente alquilo C₂-C₁₀. Compuestos típicos de alquil-alcoximagnesio, cuando se usa, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferentemente se usa dialquilmagnesio. Los dialquilmagnesios más preferentes son butiloxililmagnesio o butiletililmagnesio.

25 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dichos compuestos alcoxi de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferentes, si se usan, son alcoholes, en los que R'' es un resto hidrocarbonado de C₂ a C₁₀ de cadena lineal, cíclico o ramificado, y m es un número entero de 2 a 6.

30 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan, por tanto, del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesios, haluros de alquiloximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio. Además puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

35 Los disolventes que se emplearán para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre cadenas lineales aromáticas y alifáticas, hidrocarburos ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 5 a 12 átomos de carbono, o sus mezclas. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Son particularmente preferentes hexanos y pentanos.

40 El compuesto de Mg se proporciona, normalmente, como una solución del 10 al 50 % en peso en un disolvente como se ha indicado anteriormente. El compuesto de Mg típico disponible comercialmente, especialmente las soluciones de dialquilmagnesio son soluciones de 20 - 40 % en peso en tolueno o heptanos.

45 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 °C a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona según el compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes utilizados.

El compuesto de metal de transición del Grupo 4 al 6 es preferentemente un compuesto de titanio, con máxima preferencia un haluro de titanio, del tipo TiCl₄.

50 El donante interno no ftálico usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferentes son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos. Ejemplos preferentes son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, más preferentemente citraconatos.

55 En el método de emulsión, el sistema líquido-líquido de dos fases puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente agregando disolventes y aditivos (adicionales), tales como el agente minimizador de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulgentes y/o estabilizadores de emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Son particularmente preferentes (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ sin ramificar tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo y sus mezclas. El agente minimizador de turbulencias (TMA), si se usan, se selecciona, preferentemente, de polímeros de α-olefina de monómeros de α-olefina con de 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dolidodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente es polideceno.

65 El producto particulado sólido obtenido por método de solidificación de precipitación o emulsión puede lavarse al

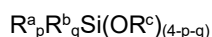
menos una vez, preferentemente al menos dos veces, más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano. El catalizador puede secarse adicionalmente, como por evaporación o lavado con nitrógeno, o pueden convertirse en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

El catalizador de Ziegler-Natta obtenido finalmente está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño medio de partícula de 5 a 200 μm , preferentemente 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m^2 , más preferentemente inferior a 10 g/m^2 . Normalmente, la cantidad de Ti es de 1 a 6 % en peso, Mg de 10 a 20 % en peso y donante de 10 a 40 % en peso de la composición de catalizador.

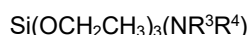
La descripción detallada de la preparación de catalizadores se desvela en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, Los documentos EP 261027 y EP2610272 que se incorporan en el presente documento por referencia.

El catalizador de Ziegler-Natta se usa, preferentemente, en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y, opcionalmente, donantes externos.

Como componente adicional en el presente proceso de polimerización, preferentemente está presente un donante externo. Los donantes externos adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de los mismos. Es especialmente preferente usar un silano. Lo más preferente es usar silanos de fórmula general



en donde R^a , R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3, siendo su suma $p + q$ igual o menor que 3. R^a , R^b y R^c pueden elegirse independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (*terc*-butil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (fenil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y (ciclopentil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, o de fórmula general



en donde R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono. En particular, es preferente que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R^1 como R^2 son iguales, aún más preferentemente tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

Los donantes externos especialmente preferentes son el donante dicitopentildimetoxisilano (donante D) o el donante ciclohexildimetoxisilano (donante C).

Además del catalizador de Ziegler-Natta y el donante externo opcional puede usarse un cocatalizador. El cocatalizador es, preferentemente, un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, del tipo alquil aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de alquilhaluro de aluminio. En consecuencia, en una realización específica, el cocatalizador es un trialquilaluminio, como el trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o dicloruro de alquil aluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador es trietilaluminio (TEAL).

Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donador externo (DE) [Co/DE] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (TM) [Co/TM] deben elegirse cuidadosamente.

En consecuencia,

(a) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (DE) [Co/DE] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y, opcionalmente,

(b) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 100 a 350, de forma aún más preferente en el intervalo de 120 a 300.

La composición de polipropileno heterofásica según la presente invención se produce, preferentemente, en presencia de

(a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico del Grupo 2 y un donante interno, en el que dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferentemente es un éster de ácido no ftálico y, aún más preferentemente, es un diéster de ácidos dicarboxílicos no ftálicos;

(b) opcionalmente un cocatalizador (Co), y

(c) opcionalmente un donante externo (DE).

Se prefiere que el donante interno (ID) se seleccione entre malonatos opcionalmente sustituidos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente, el donante interno (ID) es un citraconato. De manera adicional o alternativa, la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (DE) [Co/DE] es de 5 a 45.

Si la composición de polipropileno heterofásica según la presente invención comprende también el componente (D), un agente alfa-nucleante, la composición de polipropileno heterofásica posteriormente es alfa-nucleada.

El agente α -nucleante y opcionalmente otros aditivos se añaden a la composición de polipropileno heterofásica, que se recoge del reactor final de la serie de reactores.

En caso de que la composición de polipropileno heterofásica se prepare combinando las fracciones definidas anteriormente, cualquier aditivo puede añadirse juntos o después de dicha etapa de composición.

Preferentemente, estos aditivos se mezclan en la composición antes o durante el proceso de extrusión en un proceso de composición de una sola etapa. Como alternativa, se puede formular un lote maestro, en el que la composición de polipropileno heterofásica se mezcla primero con solo algunos de los aditivos.

Para la mezcla, un aparato convencional de composición o mezcla, por ejemplo, una batidora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos, una coamasadora Buss o una extrusora de doble husillo. La extrusora de doble husillo puede ser co-giratoria o contragiratoria, preferentemente co-giratoria. Preferentemente, la composición se preparará mezclando los aditivos junto con el material polimérico a una temperatura, que es suficientemente alta como para ablandar y plastificar el polímero. Las temperaturas y presiones usadas en el funcionamiento de la extrusora son conocidas en la técnica. Normalmente, la temperatura puede seleccionarse del intervalo de 150 a 350 °C. La presión utilizada para la extrusión es, preferentemente, de 5.000 a 50.000 kPa (50 a 500 bares). Los materiales poliméricos recuperados de la extrusora están habitualmente en forma de microgránulos. A continuación, estos gránulos preferentemente se procesan adicionalmente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección para generar artículos y productos de la composición de la invención.

En una realización de la presente invención, la composición de polipropileno heterofásica obtenida mediante el proceso de polimerización secuencial multirreactor descrito anteriormente ha sufrido reducción de viscosidad por craqueo térmico, antes de cualquier etapa de alfa-nucleación opcional y antes de añadir opcionalmente otros aditivos o simultáneamente con la adición de aditivos.

De acuerdo con la presente realización, la composición de polipropileno heterofásica ha sufrido reducción de viscosidad por craqueo térmico con una relación de reducción de viscosidad por craqueo térmico $VB = MFR_T/MFR_R$ de 1,2 a 5,0, en la que " MFR_T " es el MFR_2 (230 °C/2,16 kg) de la composición de polipropileno heterofásica después de la reducción de viscosidad por craqueo térmico, es decir, el índice de fluidez total, y " MFR_R " es el índice de fluidez total inicial MFR_2 (230 °C/2,16 kg) de la composición de polipropileno heterofásica antes de la reducción de viscosidad por craqueo térmico.

Preferentemente, la composición de polipropileno heterofásica ha sufrido reducción de viscosidad por craqueo térmico con una relación de reducción de viscosidad por craqueo térmico $VB = MFR_T/MFR_R$ de 1,4 a 3,0 y, más preferentemente, con una relación de reducción de viscosidad por craqueo térmico $VB = MFR_T/MFR_R$ de 1,5 a 2,5.

Para la reducción de viscosidad por craqueo térmico, la composición de polipropileno heterofásica obtenida por el proceso de polimerización secuencial en múltiples reactores se mezcla en fusión con peróxido.

Los dispositivos de mezcla preferentes adecuados para ruptura por viscosidad son amasadoras discontinuas y continuas, extrusoras de doble tornillo y extrusoras de tornillo único con secciones especiales de mezcla y coamasadoras.

Tras la reducción de viscosidad por craqueo térmico, la composición de polipropileno heterofásica con peróxidos, la distribución de la masa molar (MWD) se vuelve más estrecha porque las cadenas moleculares largas se rompen o cortan más fácilmente y la masa molar M , disminuirá, correspondiendo a un aumento de MFR_2 . MFR_2 aumenta con el aumento de la cantidad de peróxido que se usa.

Tal ruptura por viscosidad puede realizarse de cualquier manera conocida, como mediante el uso de un agente de ruptura por viscosidad de peróxido. Los agentes de reducción de viscosidad por craqueo térmico típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butil-peroxi)hexano (DHBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y

Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(*terc*-butil-peroxi)hexeno-3 (DYBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-*terc*-butilo (DTBP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de *terc*-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(*terc*-butilperoxi-isopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo, vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Luperox DC). En principio, el experto conoce las cantidades adecuadas de peróxido que se emplearán según la presente invención y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de la composición de polipropileno heterofásica que se someterá a reducción de viscosidad por craqueo térmico, el valor del índice de fluidez total inicial MFR_R (230 °C/2,16 kg) de la composición de polipropileno heterofásica que sufrirá reducción de viscosidad por craqueo térmico y el índice de fluidez total objetivo deseado MFR_T (230 °C/2,16 kg) del producto a obtener.

En consecuencia, las cantidades típicas de agente de reducción de viscosidad por craqueo térmico de peróxido son de 0,005 a 0,7 % en peso, más preferentemente, de 0,01 a 0,4 % en peso, en función de la cantidad total de polímeros en la composición de polipropileno heterofásica.

El peróxido también se puede añadir en forma de un lote maestro.

En el sentido de la presente invención, "lote maestro" significa una premezcla concentrada de un polímero de propileno con un agente formador de radicales libres (peróxido). La composición de lote maestro de peróxido se proporciona en una concentración de 0,05 a 4,0 % en peso, preferentemente de 0,10 a 3,0 % en peso, incluso más preferentemente de 0,15 a 2,7 % en peso, aún más preferentemente de 0,30 a 2,0 % en peso, en función del peso total de la composición de polímero de polipropileno.

El compuesto de peróxido puede estar contenido, preferentemente, en la composición del lote maestro de peróxido en un intervalo de 5 a 50 % en peso, en función de la composición total de la mezcla madre.

Generalmente, la reducción de viscosidad por craqueo térmico según la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que en las condiciones adecuadas se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la ruptura por viscosidad, las cadenas de masa molar superior del producto de partida se rompen estadísticamente con mayor frecuencia que las moléculas de masa molar inferior, resultando como se indicó anteriormente en una disminución general del peso molecular promedio y un aumento en el índice de fluidez.

Después de la reducción de viscosidad por craqueo térmico, la composición de polipropileno heterofásica según esta invención está, preferentemente, en forma de pellas o gránulos.

A continuación la presente invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos.

PARTE EXPERIMENTAL

A. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, incluidas las reivindicaciones, así como a los siguientes ejemplos, salvo que se defina de otra manera.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopia de RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usa para cuantificar la isotacticidad y la regio-regularidad de los homopolímeros de propileno.

Se registraron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el tubo del imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8.192 (8k) transitorios por espectros.

Se procesaron los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

En cuanto a los homopolímeros de propileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna al elemento pentavalente isotáctico de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Las señales características que corresponden a los regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonomero se observaron.

La distribución de tacticidad se cuantificó a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad al nivel de quintuplete y se indicó como el porcentaje de secuencias de quintuplete isotáctico (mmmm) con respecto a todas las secuencias de quintuplete:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todos los elementos pentavalentes})$$

La presencia de regio-defectos de 2,1-eritro se indicó mediante la presencia de los dos sitios de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. No se observaron las señales características que corresponden a otros tipos de regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253).

La cantidad de regio-defectos de 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedia de los dos sitios característicos de metilo a 17,7 y 17,2 ppm:

$$P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

La cantidad de propeno con inserción primaria 1,2 se cuantificó basándose en la región de metilo con la corrección realizada para los sitios incluidos en esta región no relacionados con la inserción primaria y para los sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno con inserción primaria y el resto de los regio-defectos presentes:

$$P_{\text{total}} = P_{12} + P_{21e}$$

Se cuantificó el porcentaje en moles de los regio-defectos 2,1 eritro con respecto a todo el propeno:

$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * (P_{21e} / P_{\text{total}})$$

Determinación de comonomero por espectroscopia de RMN

Se usó además espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los polímeros. Se registraron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromó-(III)-acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el tubo del imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los desplazamientos

químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

Con señales características que corresponden a los defectos regionales de 2,1 eritro observados (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157) se requirió corrección debido a la influencia de los regio defectos sobre propiedades determinadas. No se observaron las señales características que correspondían a otros tipos de defectos regionales.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en la región espectral completa en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de defectos regionales cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias PPEPP, el método de Wang et. al., se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de sitios conocidos por no estar presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se consiguió por reducción del número de sitios usado para determinar el contenido de etileno absoluto a:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios la ecuación de la integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

usando la misma notación usada en el artículo de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno.

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación del comonomero a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

Se calculó el porcentaje en peso de incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

Se determinó la distribución de la secuencia del comonomero por tríadas usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Se escogió este método por su sólida naturaleza y las regiones de integración se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

La fracción de solubles en xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso)

La cantidad del polímero soluble en xileno (XCS) se determina a 25 °C según la norma ISO 16152; 5ª edición; 01/07/2005.

Viscosidad intrínseca (iV)

El valor de la viscosidad intrínseca (V) aumenta con el peso molecular de un polímero. Los valores de iV, por ejemplo, de los XCS, se midieron de acuerdo con la norma ISO 1628/1 en decalina a 135 °C.

Análisis de DSC, temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (H_c): medidos con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se realiza de acuerdo con la norma 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 temperaturas de -30 a +225 °C. Se determinan la temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento, respectivamente, desde la primera etapa de calentamiento en el caso de las bandas.

La **temperatura de transición vítrea T_g** se determina mediante análisis térmico dinamomecánico según la norma ISO 6721-7. Las mediciones se realizan en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40x10x1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

MFR₂ (230 °C) se mide según la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

El índice de fluidez se mide como el MFR₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 15 (230 °C, 2,16 kg de carga) para polipropileno y de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga) para polietileno y se indica en g/10 min.

El MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero.

5 Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero.

el MFR₂ de una fracción (B) producida en presencia de una fracción (A) se calcula utilizando los valores medidos de MFR₂ de la fracción (A) y la mezcla recibida después de producir la fracción (B) ("final"):

$$10 \quad \text{Log}(\text{MFR}_{\text{final}}) = \text{fracción en peso(A)} * \text{Log}(\text{MFR}_A) + \text{fracción en peso(B)} * \text{Log}(\text{MFR}_B)$$

Resistencia al impacto con entalla Charpy

Se midió el impacto con entalla Charpy de acuerdo con la norma ISO 179/1eA a +23 °C y a -20 °C usando una probeta moldeada por inyección (80 x 10 x 4 mm) que se produjo de acuerdo con la norma ISO 1873.

15

Módulo de flexión

Se determinó el módulo de flexión en plegado de 3 puntos de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de ensayo de 80x10x4 mm³ moldeadas por inyección a 23 °C de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2.

20

La energía de perforación, la fuerza máxima y la deflexión por punción se determinan en la prueba de peso en caída instrumentada de acuerdo con la norma ISO 6603-2 usando placas moldeadas por inyección de 60x60x2 mm y una velocidad de prueba de 2,2 m/s, agitador lubricado pinzado con 20 mm de diámetro. La energía de punción indicada es el resultado de una integral de la curva de energía de fallo medida a (60x60x2 mm).

25

Prueba de carga superior

La fuerza de carga superior [N] se mide con la prueba de carga superior según la norma DIN 55526 en baldes vacíos de 10 litros producidos por moldeo por inyección.

30

El balde (especimen de prueba) se comprime a 23 °C en posición vertical entre dos placas de compresión paralelas con velocidad constante, registrando la fuerza resultante y la distancia (trayectoria transversal). Se aplica una fuerza previa de -10 N a 1 mm/min para lograr una curva de fuerza/deformación bastante lineal, seguido de pruebas de compresión a 10 mm/min. La prueba se limita al intervalo de deformación reversible y se detiene después de una deformación de 3,5 mm. Se analizan 5 muestras y se promedia la fuerza de carga superior máxima resultante.

35

Prueba de altura de caída

Las pruebas de caída se realizan a temperatura ambiente (23 °C) con baldes de 10 litros llenos de agua producidos por moldeo por inyección y cerrados con una tapa de cierre a presión. Los baldes se levantan a cierta altura y luego se dejan caer. Si el balde no se desmorona, la altura aumenta en 10 cm y se repite el procedimiento. Si el balde se desmorona, la altura se reducirá en 10 cm. La altura de caída se calcula usando la fórmula siguiente:

40

$$\text{altura de caída} = \frac{\text{Número de baldes a cierta altura} \times \text{altura}}{\text{número total de baldes probados}}$$

45

B. Ejemplos

El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para la composición de polipropileno heterofásica de los ejemplos de la invención (IE1 a IE3) se preparó como sigue:

50

Productos químicos usados:

Solución al 20 % en tolueno de butileilmagnesio (Mg (Bu) (Et), BEM), proporcionado por Chemtura

2-etilhexanol, proporcionado por Amphochem

55 3-butoxi-2-propanol - (DOWANOL™ PnB), proporcionado por Dow

bis(2-etilhexil)citraconato, proporcionado por SynphaBase

TiCl₄, proporcionado por Millenium Chemicals

Tolueno, proporcionado por Aspokem

Viscoplex® 1-254, proporcionado por Evonik

60 Heptano, proporcionado por Chevron

Preparación de un compuesto alcoxi de Mg

La solución de alcóxido de Mg se preparó añadiendo, con agitación (70 rpm), en 11 kg de una solución al 20 % en

peso en tolueno de butiletilmagnesio (Mg(Bu) (Et)), una mezcla de 4,7 kg de 2-etilhexanol y 1,2 kg de butoxipropanol en un reactor de acero inoxidable de 20 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 45 °C. Después de completar la adición, se continuó la mezcla (70 rpm) de la mezcla de reacción a 60 °C durante 30 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 2,3 kg g de bis(2-etilhexilo)citraconato donante a la solución de alcóxido de Mg manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. La mezcla continuó durante 15 minutos en agitación (70 rpm).

Preparación del componente catalizador sólido

- 10 Se añadieron 20,3 kg de TiCl_4 y 1,1 kg de tolueno a un reactor de acero inoxidable de 20 l. A 350 rpm mezclando y manteniendo la temperatura a 0 °C, se añadieron 14,5 kg del compuesto alcoxi de Mg preparado en el ejemplo 1 durante 1,5 horas. Se añadieron 1,7 l de Viscoplex® 1-254 y 7,5 kg de heptano y después de 1 hora de mezcla a 0 °C, la temperatura de la emulsión formada se elevó a 90 °C en 1 hora. Después de 30 minutos se detuvo la mezcla, las gotículas de catalizador se solidificaron y las partículas de catalizador formadas se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación (1 hora), el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 45 kg de tolueno a 90 °C durante 20 minutos, seguido de dos lavados de heptano (30 kg, 15 min). Durante el primer lavado con heptano, la temperatura disminuyó a 50 °C y durante el segundo lavado a temperatura ambiente.
- 15 El catalizador obtenido de esta forma se usó junto con trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y di (ciclopentil)dimetoxisilano (D-donante) como donante.
- 20

La relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (DE) [Co/DE] y la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el compuesto de titanio (TC) [Co/TC] se indican en la tabla 1.

- 25 La polimerización se realizó en una planta piloto de Borstar, que comprende un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle y dos reactores de fase gaseosa. Las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Polimerización de los ejemplos de la invención

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Prepoli				
Tiempo de residencia	[h]	0,37	0,36	0,35
Temperatura	[°C]	30	30	30
Relación Co/DE	[mol/mol]	7,6	7,6	7,7
Relación Co/TC	[mol/mol]	144	166	178
Bucle (R1)				
Tiempo de residencia	[h]	0,25	0,35	0,09
Temperatura	[°C]	80	80	80
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	25,4	11,5	30,5
MFR ₂	[g/10m]in	310	103	348
XCS	[% en peso]	2,6	2	2,5
contenido de C ₂	[% en peso]	0	0	0
separación	[% en peso]	40	40	45
1^{er} GPR (R2)				
Tiempo de residencia	[h]	3,1	2,9	3,1
Temperatura	[°C]	80	80	80
Presión	[kPa]	2700	2700	2700
Relación H ₂ /C ₃	[mol/kmol]	147,3	105,0	221,2
MFR ₂ (MFR _M)	[g/10 min]	204	88	329
XCS	[% en peso]	2,4	2,2	2,6
contenido de C ₂	[% en peso]	0	0	0
separación	[% en peso]	40	40	39
2^a GPR (R3)				
Tiempo de residencia	[h]	1,2	1,2	1,1
Temperatura	[°C]	75	75	75
Presión	[kPa]	2500	2700	2500
Relación C ₂ /C ₃	[mol/kmol]	401,6	405,4	399,1
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	158,8	159,9	167,3
MFR ₂ (MFR _T)	[g/10 min]	80	40	100
contenido de C ₂	[% en peso]	8,4	8,2	7,1
separación	[% en peso]	20	20	16
Relación de MFR MFR _T /MFR _M	-	0,39	0,45	0,30

Para los ejemplos comparativos CE1 y CE2, se prepararon los siguientes polímeros de polipropileno heterofásico como se describe a continuación:

5 Preparación del catalizador

En primer lugar, 0,1 mol de $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ se suspendió en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15°C y se añadieron 300 ml de TiCl_4 frío manteniendo al mismo tiempo la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se aumentó lentamente hasta 20°C . A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dioctilftalato (DOP) a la suspensión. Tras la adición del ftalato, la temperatura se aumentó hasta 135°C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml más de TiCl_4 y la temperatura se mantuvo a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C . Después, el componente de catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y el concepto de su preparación se describen de forma general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP 591224 y EP 586390.

Como donante externo se usó di(ciclopentil)dimetoxisilano (Donante D) para CE2.

Para el ejemplo comparativo 1 CE1, se modificó el catalizador (modificación VCH del catalizador). se añadieron 35 ml de aceite mineral (Parafina Líquida PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguido de 0,82 g de trietilaluminio (TEAL) y 0,33 g of dicitopentildimetoxisilano (donante D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos, se añadieron 5,0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti 1,4 % en peso) y después de 20 minutos adicionales se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH)). La temperatura se aumentó a 60°C durante 30 minutos y se mantuvo durante 20 horas. Finalmente, la temperatura se disminuyó a 20°C y la concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador se analizó y se encontró que era de 200 ppm en peso.

Como donante externo, se usó dietilaminotrietoxisilano para preparar CE1.

Tabla 2: Polimerización de ejemplos comparativos

		CE1	CE2
Prepoli			
Tiempo de residencia	[h]	0,25	0,25
Temperatura	[°C]	30	30
Relación Co/DE	[mol/mol]	30	30
Relación Co/TC	[mol/mol]	200	200
Bucle (R1)			
Tiempo de residencia	[h]	0,6	0,6
Temperatura	[°C]	75	75
Relación H2/C3	[mol/kmol]	85	17,2
MFR2	[g/10m]in	430	80
XCS	[% en peso]	2,1	2,0
contenido de C2	[% en peso]	0	0
separación	[% en peso]	56	49
1º GPR (R2)			
Tiempo de residencia	[h]	1,0	1,0
Temperatura	[°C]	80	80
Presión	[kPa]	2500	2500
Relación H2/C3	[mol/kmol]	80	17,2
MFR2	[g/10 min]	350	80
XCS	[% en peso]	2,5	2,0
contenido de C2	[% en peso]	0	0
separación	[% en peso]	25	35

(continuación)

		CE1	CE2
2º GPR (R3)			
Tiempo de residencia	[h]	0,8	1,2
Temperatura	[°C]	80	80
Presión	[kPa]	2400	2400
Relación C2/C3	[mol/kmol]	480	550
Relación H2/C2	[mol/kmol]	210	150
MFR2	[g/10 min]	100	42
contenido de C2	[% en peso]	6,6	6,4
XCS	[% en peso]	14	16
separación	[% en peso]	19	16
Relación de MFR MFR_T/MFR_M	-	0,29	0,53

Las propiedades de los productos obtenidos de los reactores individuales de forma natural no se miden en material homogeneizado sino en muestras de reactor (muestras puntuales). Las propiedades de la resina final se miden sobre material homogeneizado, el MFR₂ en las pellas hechas de la misma en un proceso de mezcla por extrusión como se describe a continuación.

Los polipropilenos heterofásicos del Ejemplo 2 de la invención, así como del Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 2 habían sufrido reducción de viscosidad por craqueo térmico.

Para ello, los polímeros se mezclaron primero con 400 ppm de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) y 1.000 ppm de Irganox 1010 suministrado por BASF AG, Alemania (Pentaeritritil-tetrakis (3-(3',5'-di-*terc*.butil-4-hidroxifenil)-propionato, N.º CAS 6683-19-8).

En una segunda etapa, los polipropilenos heterofásicos del Ejemplo 2 de la invención, así como del ejemplo comparativo 2 han sufrido reducción de viscosidad por craqueo térmico mediante el uso de una extrusora de doble husillo co-rotatoria a 200-230 °C y usando una cantidad apropiada de (*terc*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 101, distribuido por Akzo Nobel, Países Bajos) para lograr el MFR₂ objetivo.

Todos los demás polímeros se mezclaron en una extrusora de doble husillo con 0,1 % en peso de Pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato, (n.º CAS 6683-19-8, nombre comercial Irganox 1010) suministrados por BASF AG, 0,1 % en peso de Tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfato (n.º CAS 31570-04-4, nombre 10 comercial Irgafos 168) suministrados por BASF AG, y 0,05 % en peso de estearato de calcio (n.º CAS 1592-23-0) suministrados por Croda Polymer Additives.

Los polímeros de polipropileno heterofásico del ejemplo 1 al ejemplo 3, así como los polímeros de los ejemplos comparativos CE1 y CE2 se nuclearon adicionalmente mediante la adición de talco (Steamic T1 CA de Luzenac, que tiene un tamaño de partícula de corte (d_{95}) de 6,2 µm.). El agente nucleante se añadió en la etapa de composición descrita anteriormente en una cantidad de 0,5 % en peso de talco basada en la cantidad total de composición de polipropileno heterofásica.

Las propiedades del polímero se enumeran en la Tabla 3:

A partir de los polímeros heterofásicos del ejemplo 1 al ejemplo 3, así como los polímeros comparativos de los ejemplos CE1 y CE2, los baldes para la prueba de altura de caída y la prueba de fuerza de cara superior se han producido mediante moldeo por inyección sobre una máquina de movimiento e de Engel 2240/380T que tiene un husillo de barrera con un diámetro de 70 mm a una temperatura de fusión de 270 °C. El ajuste de contrapresión fue de 4.500 kPa (45 bares) y el tiempo de inyección fue de 0,45 segundos. El experto ajustó el tiempo de enfriamiento y el tiempo de ciclo al material usado.

Para ello, se produjeron baldes redondos de forma ligeramente cónicos con un diámetro superior de 290 mm en el exterior, un diámetro superior de 266 mm en el interior, un diámetro inferior de 239 mm y una altura de 220 mm con bordes redondeados. Los baldes tenían un fondo estirado de 7,2 mm de profundidad como refuerzo y un anillo de retención redondeado para la tapa de radio de 17 mm. El grosor promedio de la pared de los productos finales fue de 0,8 mm.

Para la prueba de altura de caída, los baldes se cerraron con una tapa a presión. La tapa era plana con un borde reforzado con nervios de 21 mm de altura y un diámetro exterior de 292 mm.

Tabla 3: Propiedades del polímero y propiedades del balde

Propiedades	unidad	Ex.1	Ex.2	Ex.3	CE1	CE2
MFR2	[g/10 min]	80	75	100	100	75
Relación VB		-	1,9	-	-	1,8
<mmmm> RMN	[% en moles]	97,5	97,5	97,4	96,7	96,6
Tm (PP, DSC)	[°C]	164	164	163	165	165
Hm (PP, DSC)	[J/g]	83	82	84	92	106
Tm (PE, DSC)	[°C]	118	118	118	118	118
Hm (PE, DSC)	[J/g]	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Tc (DSC)	[°C]	123	123	124	131	124
Tg (PP, DMA)	[°C]	-1,6	0,1	-1,7	2,0	0,1
Tg (EPR, DMA)	[°C]	-51	-52	-51	-52	-54
XCS	[% en peso]	19	19,2	19,9	20	17
C2 (XCS, RMN)	[% en peso]	43,4	42,0	35,0	31,7	34,2
iV(XCS)	[dl/g]	3,2	2,9	3,0	3,1	2,3
FM ISO 178	[MPa]	1298	1225	1233	1270	1226
NIS ISO 179 1eA 23 °C	[kJ/m²]	5,6	5,5	4,2	5,7	5,1
NIS ISO 179 1eA - 20 °C	[kJ/m²]	3,0	2,5	2,3	2,2	3,3
Punct. Energía 23 °C	[J]	25,0	24,6	22,9	11,8	26,7
Punct. Energía -20 °C	[J]	20,5	23,3	18,9	5,4	13,6
<i>Relación</i>						
La energía de punción (23 °C)> 80-20*iV (XCS)		16	22	20	18	34
Propiedades del balde						
Altura de caída	[m]	1,8	3,9	1,8	1,9	0,9
Fuerza de carga superior	[N]	2231	1929	2139	2010	2233
Inecuación (I) cumplida		sí	sí	sí	no	no
Relación VB relación de la reducción de viscosidad por craqueo térmico						
Módulo de flexión FM						
n.m. no medido						

De la Tabla 3 se puede ver claramente que las composiciones de polipropileno heterofásica de la invención tienen una punción mejorada, respectivamente, equilibrio resistencia impacto/equilibrio/rigidez sobre los ejemplos comparativos.

5 En la Tabla 3 y la Figura 1 se puede ver además que los baldes hechos de las composiciones heterofásicas de los ejemplos comparativos no cumplen los requisitos relacionados con la inecuación (I)

$$TL > 3400 - 1293xDH + 383xDH^2 - 38xDH^3,$$

10 en la que TL es la fuerza de carga superior [N] y DH es la altura de caída [m].

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado que comprende una composición de polipropileno heterofásica

(A) del 68 al 90 % en peso de una matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino que tiene una concentración de péntada según lo determinado por espectroscopia de RMN de ^{13}C de más del 96 % en moles y un índice de fluidez (MFR_M) de la matriz según lo determinado a 230 °C y 2,16 kg de carga según la norma ISO 1133 en el intervalo de 20 a 600 g/10 min,

(B) del 10 al 32 % en peso de un copolímero de propileno predominantemente amorfo con del 28 al 50 % en peso de etileno y/o una α -olefina con 4-10 átomos de carbono, presentes en la composición como partículas dispersas,

y
(C) del 0 al 5,0 % en peso de un copolímero de etileno cristalino con una α -olefina con 3-10 átomos de carbono presentes en la composición como inclusiones de las partículas dispersas de (B),

(D) del 0 al 1,0 % en peso de un agente alfa-nucleante para las fases α y/o γ del polipropileno isotáctico,

caracterizándose adicionalmente dicha composición por un índice de fluidez total (MFR_T) determinado a 230 °C y 2,16 kg de carga según la norma ISO 1133 en el intervalo de 6,0 a 200 g/10 min, una fracción soluble en xileno (XCS) determinada a 25 °C según la norma ISO 16152 en el intervalo del 15 al 35 % en peso, y una relación $\text{MFR}_T/\text{MFR}_M$ de $\leq 1,0$,

de modo que la suma de las cantidades porcentuales de los componentes individuales de la composición es igual al 100 por ciento, y

de modo que el artículo moldeado cumple la siguiente inecuación de fórmula (I)

$$TL > 3400 - 1293 \times DH + 383 \times DH^2 - 38 \times DH^3,$$

en la que

TL es la fuerza de carga superior [N] medida según la norma DIN 55526 en baldes vacíos de 10 litros producidos por moldeo por inyección y

DH es la altura de caída [m] medida de acuerdo con el método de ensayo como se describe en la parte experimental.

2. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el artículo y la composición de polipropileno heterofásica están exentos de ésteres de ácido ftálico, así como sus respectivos productos de descomposición.

3. Artículo moldeado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el artículo moldeado es un artículo moldeado por inyección.

4. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el artículo moldeado es un elemento de embalaje de pared delgada.

5. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el elemento de embalaje de pared delgada es un recipiente con tapa abierta con un volumen total de 1,0 a 25 litros con un espesor de pared igual o inferior a 5,0 mm, opcionalmente en combinación con una tapa ajustada para dicho recipiente.

6. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que muestra una altura de caída a 23 °C medida en baldes de 10 litros llenos de agua, producidos por moldeo por inyección y cerrados con una tapa de cierre a presión de acuerdo con el método de prueba como se describe en la parte experimental de al menos 1,0 m y la fuerza de carga superior medida de acuerdo con la norma DIN 55526 en baldes vacíos de 10 litros producidos por moldeo por inyección de al menos 1.900 N, por el cual el artículo cumple con la inecuación (I) de la reivindicación 1.

7. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero de propileno tiene un contenido de polipropileno cristalino con un punto de fusión (T_m) del análisis DSC según la norma ISO 11357 en el intervalo de 160 a 170 °C con una entalpía de fusión (H_m) asociada en el intervalo de 70 a 100 J/g y, opcionalmente, un contenido de polietileno cristalino con un punto de fusión del análisis DSC según la norma ISO 11357 en el intervalo de 105 a 130 °C con una entalpía de fusión asociada de menos de 7,0 J/g.

8. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero de propileno tiene un contenido de comonomero total, definido como la suma de los contenidos de etileno y α -olefinas con 4-10 átomos de carbono, en el intervalo del 5,0 al 18,0 % en peso.

9. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero de propileno está **caracterizado por** al menos dos puntos de transición vítrea (T_g) como se determina por análisis térmico dinámico según la norma ISO 6721-7, estando una T_g ($T_{g(1)}$) asociada a la matriz de homopolímero de propileno isotáctico cristalino en el intervalo de -4 a +4 °C y estando otra T_g ($T_{g(2)}$) asociada al copolímero de propileno predominantemente amorfo en el intervalo de -65 a -45 °C.

10. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero de propileno se ha producido mediante la reducción de viscosidad por craqueo térmico de una composición de polímero a partir de un proceso de polimerización secuencial de múltiples reactores que tiene un índice de fluidez total inicial (MFR_R) determinado a 230 °C y 2,16 kg de carga de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 5,0 a 100 g/10 min en un proceso de mezcla en estado fundido con peróxido hasta un índice de fluidez total en estado fundido (MFR_T) con una relación de reducción de viscosidad por craqueo térmico VB definida como

$$VB = MFR_T / MFR_R$$

y estando dicha VB en el intervalo de 1,2 a 5,0.

11. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición de polímero de propileno es una composición de polímero de un proceso de polimerización secuencial de múltiples reactores exenta de productos de descomposición de peróxido.

12. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero de propileno se produce en un proceso de polimerización secuencial de múltiples reactores en presencia de

- a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los Grupos 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico del Grupo 2 y un donante interno, en donde dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferentemente, un éster de ácido no ftálico;
- b) un cocatalizador (Co) y
- c) opcionalmente un donante externo (DE).

13. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 12, en la que dicho donante interno se selecciona del grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualquier derivado y/o mezclas de los mismos.

14. Artículo moldeado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero de propileno se produce polimerizando propileno en combinación con etileno y/o una α -olefina con 4-10 átomos de carbono en dos o más reactores en presencia de

- a) un catalizador de Ziegler-Natta que comprende compuestos (TC) de un metal de transición de los Grupos 4 al 6 de la IUPAC, un compuesto metálico del Grupo 2 y un donante interno, en donde dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferentemente, un éster de ácido no ftálico;
 - b) un cocatalizador (Co) y
 - c) opcionalmente un donante externo (DE)
- y, opcionalmente, mediante la reducción de viscosidad por craqueo térmico del polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 10.

15. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el donante interno se selecciona de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos, benzoatos opcionalmente sustituidos y derivados y/o mezclas de los mismos, preferentemente el donante interno es un citraconato.

Figura 1: Inecuación (I)

