



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 602**

51 Int. Cl.:
C08F 10/06 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03808147 .7**
86 Fecha de presentación : **07.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1554319**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Polipropileno altamente cristalino con pocos compuestos solubles de xileno.**

30 Prioridad: **07.10.2002 US 416632 P**
31.07.2003 US 491586 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Pierini, Peter, E.;**
Hare, Marie, L. y
Bosynak, Clive P.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 265 602 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

Polipropileno altamente cristalino con pocos compuestos solubles de xileno.

5 Campo de la invención

Esta invención está relacionada con polímeros de propileno altamente cristalinos que tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) relativamente estrecha, un módulo de flexión relativamente alto y preferiblemente un caudal de fusión relativamente bajo. Más particularmente, esta invención está dirigida a un homopolímero de propileno que tiene una baja cantidad de compuestos solubles de xileno, pero tiene también una distribución de peso molecular estrecha, retiene un alto módulo de flexión y un bajo caudal de fusión. La invención también se refiere a una mezcla del homopolímero de propileno altamente cristalino descrito anteriormente con un copolímero de etileno-alfa-olefina. Preferiblemente, el copolímero está comprendido por unidades derivadas de etileno y una alfa-olefina C_4-C_8 .

15 Antecedentes de la invención

Se ha pensado que las distribuciones de amplio peso molecular son necesarias para alcanzar un alto módulo de flexión para alcanzar la rigidez. Las distribuciones de amplio peso molecular, sin embargo, están asociadas con polímeros que tienen fracciones de alto peso molecular y fracciones de bajo peso molecular. La fracción de alto peso molecular (referida a veces como una cola de alto peso molecular) puede llevar a un aumento de dilatación mientras se procesa el polímero. Esta dilatación será especialmente pronunciada para procedimientos que utilizan polímeros de bajo caudal de fusión (MFR), especialmente polímeros de caudal de fusión fraccionado. La fracción de bajo peso molecular (referida a veces como una cola de bajo peso molecular) puede llevar a compuestos solubles de alto contenido en xileno. Además, las fracciones de bajo peso molecular pueden provocar problemas de procesado, tales como goteo y fumado de la boquilla durante el procesado del polímero, además de problemas medioambientales en forma de emisiones de compuestos orgánicos volátiles. El fumado es de particular importancia con procedimientos que utilizan polímeros de muy alto caudal de fusión, tales como hilado de fibras y producción de telas no tejidas. El aumento del caudal de fusión se ha asociado con la disminución del peso molecular, cuya disminución de peso molecular se esperaría que disminuyera la fortaleza de impacto.

De manera adicional, la distribución de menor peso molecular se ha asociado típicamente con polipropilenos que tienen menor rigidez, como se mide por los módulos de flexión (véase, por ejemplo, "Polypropylene Handbook", E. P. Moore, pág. 243, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati (1996)). Lo que se desea es un polipropileno que exhiba una distribución de peso molecular relativamente estrecha, pero que además exhiba un alto módulo de flexión y compuestos solubles de bajo contenido en xileno.

Objeto de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un homopolímero de polipropileno altamente cristalino que tenga una estrecha distribución de peso molecular, bajo caudal de fusión y alto módulo de flexión.

Otro objeto de la invención es proporcionar un polipropileno cristalino que tenga un módulo de flexión y distribución de peso molecular que sean relativamente insensibles a los cambios de peso molecular, pero que además tenga compuestos solubles de bajo contenido en xileno.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un homopolímero de polipropileno que proporcione las propiedades anteriores y además exhiba excelentes propiedades ópticas, tales como claridad de contacto mejorada y menores valores de opacidad que los homopolímeros de polipropileno comparables disponibles comercialmente.

Otro objeto de la invención es proporcionar un polipropileno altamente cristalino que sea un homopolímero o copolímero que tenga menos que 3 por ciento (preferiblemente menos que 2 por ciento) en peso de unidades derivadas del etileno y que exhiba un alto módulo de flexión, distribución de peso molecular relativamente estrecha y excelentes propiedades ópticas respecto a la resina de polipropileno comparativa disponible comercialmente.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un copolímero de polipropileno modificado por impacto en el que la matriz del homopolímero (y/o copolímero) tenga las propiedades delineadas anteriormente, y el copolímero de polipropileno modificado por impacto exhiba un excelente balance de dureza (como se mide, por ejemplo, por módulo de flexión y/o fortaleza de tensión) y resistencia (como se mide, por ejemplo, mediante pruebas de impacto Izod de corte) y además exhiba excelentes propiedades ópticas respecto a los copolímeros de polipropileno modificados de impacto comparables que tienen similar dureza y resistencia.

Otro objeto adicional de la invención es proporcionar una mezcla de polipropileno altamente cristalina y polipropileno de alta fortaleza de fusión que proporcione artículos que tengan un excelente balance de resistencia (incluyendo resistencia de impacto a baja temperatura), fortaleza de fusión, dureza y claridad. En particular, es un objeto de la invención proporcionar una mezcla que tenga las propiedades enumeradas anteriormente junto con una capacidad mejorada para termoconformarse bajo una amplia variedad de condiciones de procesado.

Estos y otros objetos de la invención serán evidentes con referencia a la memoria.

Resumen de la invención

En un aspecto, la invención es una resina de polipropileno que tiene bajo caudal de fusión, una estrecha distribución de peso molecular (M_w/M_n) y compuestos solubles de bajo contenido en xileno. Hasta ahora, se había pensado que las distribuciones de amplio peso molecular eran necesarias para alcanzar alta rigidez y módulo. Las distribuciones de amplio peso molecular, sin embargo, pueden dar por resultado compuestos solubles de contenido inaceptablemente alto en xileno, especialmente para polímeros que tienen mayores caudales de fusión, por las fracciones de polímero de bajo peso molecular presentes en la resina. Estos compuestos solubles dan por resultado problemas de procesado y medioambientales que tienen que ser tratados. Adicionalmente, las distribuciones de amplio peso molecular dan por resultado un porcentaje inaceptablemente alto de material de fracción molecular alta para polímeros de menor caudal de fusión. Como se trata anteriormente; estas fracciones de alto peso molecular dan por resultado aumento de dilatación y otros problemas de procesado para polímeros de polipropileno de menor caudal de fusión.

En este aspecto, la resina de polipropileno de la invención proporciona una resina altamente cristalina que tiene una cristalinidad mayor que 70% (preferiblemente mayor que 73%, más preferiblemente mayor que 75%), un bajo caudal de fusión (MFR) de menos que 7 g/10 minutos a 230°C/2,16 kg, una M_w/M_n de menos que 5, un módulo secante al 1% de más que 2.070 MPa (300.000 p.s.i.) y compuestos solubles de xileno de menos que 2 por ciento en peso (% en peso), preferiblemente menos que 1% en peso. Preferiblemente, la resina de polipropileno está nucleada/clarificada con un aditivo nucleador/clarificador, y tiene una opacidad de menos que 30% (más preferiblemente menos que 25%, lo más preferiblemente menos que 20%), una temperatura de cristalización mayor que 130°C, preferiblemente mayor que 133°C. En un importante aspecto, la resina de polipropileno de la invención tiene un caudal de fusión a 230°C de menos que 5 g/10 min., una relación péntada/tríada isotáctica de preferiblemente más que 95%, más preferiblemente mayor que 96%, aún más preferiblemente mayor que 98%, lo más preferiblemente mayor que 99%, y una isotacticidad de péntada de preferiblemente al menos 96%, más preferiblemente al menos 97%, lo más preferiblemente al menos 98%.

En un segundo aspecto, la resina de polipropileno se define por la siguiente ecuación:

$$FM/((XS-0,74\%E)*MWD)\geq 207MPa(30.000 \text{ p.s.i.}) \quad (1)$$

en la que

$XS \leq 2\%$ en peso + %E; y

$MWD \leq 6$, y

Donde FM es el módulo de flexión secante al 1% medido de acuerdo con el procedimiento ASTM D790-00, XS es el porcentaje en peso del contenido de sustancias solubles de xileno de la resina medido de acuerdo con el procedimiento descrito posteriormente, y MWD se define como M_w/M_n . %E es el porcentaje en peso de unidades derivadas del etileno en el polipropileno. Preferiblemente, el MWD del homopolímero de polipropileno es menos que 5,5, más preferiblemente menos que 5. Preferiblemente el $XS \leq 2\%$ en peso + %E/2. En este aspecto, las resinas de polipropileno están preferiblemente nucleadas/clarificadas con un aditivo nucleador/clarificador.

En una realización de este segundo aspecto, la resina de polipropileno es un homopolímero. En esta realización, los valores de opacidad exhibidos por las resinas nucleadas/clarificadas son preferiblemente menores que 30%, más preferiblemente menos que 25%, lo más preferiblemente menos que 20% como se mide de acuerdo con el procedimiento ASTM D1003. La relación péntada/tríada isotáctica es preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98%, lo más preferiblemente al menos 99%. Adicionalmente, la cristalinidad de las resinas de la invención es preferiblemente al menos 70%, más preferiblemente al menos 73%, lo más preferiblemente al menos 75%, como se mide de acuerdo con la descripción descrita posteriormente. Además, el polipropileno de la invención tiene una temperatura de cristalización mayor que 130°C, preferiblemente mayor que 133°C.

En otra realización de este segundo aspecto, la resina de polipropileno es un copolímero basado en propileno que tiene 3% o menos en peso de unidades derivadas del etileno, preferiblemente 2% o menos en peso, más preferiblemente 1% o menos en peso de unidades derivadas de etileno; y donde el módulo es especialmente importante, preferiblemente 0,2% en peso a 0,8% en peso de unidades derivadas de etileno. Preferiblemente, la opacidad exhibida por estas resinas es 25% o menos, más preferiblemente 20% o menos, y para copolímeros con 2 a 3% en peso de unidades derivadas de etileno, preferiblemente tienen valores de opacidad de 15% o menos. Preferiblemente, las resinas exhiben relaciones péntada/tríada de al menos 98,0%, preferiblemente al menos 98,5% y en algún caso relaciones de péntada a tríada de al menos 99,0%. Además, la cristalinidad exhibida por estas resinas de copolímeros como se mide por DSC (como se describe posteriormente) es preferiblemente al menos 55%, más preferiblemente al menos 60%, aún más preferiblemente al menos 65%. En esta realización la isotacticidad de la péntada es al menos 90%; preferiblemente al menos 92%, más preferiblemente al menos 94%, lo más preferiblemente al menos 95%, y en algunos casos al menos 96%. Preferiblemente, en esta realización, el contenido en XS es preferiblemente menor que 4 por ciento en peso, más preferiblemente menor que 3 por ciento en peso, aún más preferiblemente menor que 2 por ciento en peso de la resina de polipropileno. Además, para los polímeros de la invención, se ha descubierto inesperadamente que los polímeros tienen un punto de fusión comparable o menor (como se determina por DSC) junto con mayor cristalinidad para un

ES 2 265 602 T3

porcentaje en peso dado de unidades derivadas de etileno. Esta característica de las resinas llevará a un procesado de fusión más eficaz y fácil que los copolímeros convencionales basados en propileno de Ziegler-Natta. Además, en esta realización del segundo aspecto, los polímeros de la invención exhiben una relación donde el valor obtenido de la ecuación (1) es preferiblemente mayor que 276 MPa (40.000 p.s.i.).

En un tercer aspecto, la invención es una composición de copolímero de polipropileno modificado por impacto comprendido por un primer componente polimérico que comprende una resina de homopolímero o copolímero altamente cristalina de acuerdo con el primer y/o segundo aspecto de esta invención. Esta resina altamente cristalina se mezcla con un modificador de impacto. El modificador de impacto mejora la resistencia y la fortaleza al impacto de la composición. El modificador de impacto es preferiblemente un caucho de poliolefina que exhibe una temperatura de transición al cristal de menos de -20°C. El modificador de impacto no constituye preferiblemente más del 40% en peso de la composición.

Los modificadores de impacto incluyen copolímeros y terpolímeros de etileno/alfa-olefina y copolímeros en bloque, cauchos de etileno-propilendieno, copolímeros de propileno-alfa-olefina, cauchos de silicona, cauchos basados en butadieno y similares. Los modificadores de impacto más preferidos son copolímeros de etileno/alfa-olefina hechos con catalizadores de una sola posición o metaloceno, en el que las unidades dentro del modificador de impacto derivadas de etileno son mayores que el 50% en peso y la alfa-olefina se selecciona a partir de olefinas que tienen al menos tres átomos de carbono, preferiblemente al menos 4 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. Las aún más preferidas alfa-olefinas son 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. La alfa-olefina más preferida es 1-octeno.

Los modificadores de impacto tienen preferiblemente una densidad de 0,854 a 0,91 g/ml. Por facilidad de manejo, el modificador de impacto tiene preferiblemente una densidad mayor que 0,865 g/ml.

En aplicaciones que requieren mayor impacto, el modificador de impacto tiene preferiblemente una densidad de aproximadamente 0,865 g/ml a 0,88 g/ml. Para aplicaciones que requieren mejor claridad, el modificador de impacto tiene preferiblemente una densidad de 0,885 g/ml a 0,91 g/ml. Donde la claridad es crítica, preferiblemente la densidad del modificador de impacto se iguala a la densidad del homopolímero o copolímero de polipropileno altamente cristalino. Para igualar, la densidad del modificador de impacto está preferiblemente dentro de 0,03 g/ml de la densidad del polipropileno altamente cristalino, más preferiblemente dentro de 0,02 g/ml, lo más preferiblemente dentro de 0,01 g/ml de la densidad del polipropileno altamente cristalino usado.

En un aspecto adicional, la resina de polipropileno altamente cristalina, como se describe anteriormente, se mezcla con un polipropileno de alta fortaleza de fusión (como se describe posteriormente) para proporcionar una mezcla que tiene un balance excelente de resistencia de impacto a baja temperatura, fortaleza de fusión mejorada (respecto a mezclas comparables que no contienen un polipropileno de alta fortaleza de fusión), rigidez y propiedades ópticas tales como claridad.

Breve descripción de la figura

La Figura es un gráfico que muestra el módulo de flexión secante al 1% exhibido por los copolímeros de propileno-etileno altamente cristalinos (HC-RCP) de la invención frente al módulo de flexión para copolímeros convencionales comparativos de propileno-etileno de Ziegler-Natta (RCP). La Figura muestra que para niveles de etileno de 3% o menos, los copolímeros de la invención son más rígidos que los copolímeros convencionales de propileno-etileno. Los datos para la Figura 1 provienen de las resinas de los Ejemplos 2, y 7-10 y Comparativos 7, 10a y 10b que se probaron de acuerdo con el procedimiento ASTM D790-00, excepto porque se envejecieron durante dos semanas.

Descripción detallada de la invención

El grado de cristalinidad se mide por calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando un Instrumento Q1000 TA. En esta medida, una pequeña muestra de diez miligramos del polímero de propileno se sella en una cápsula de aluminio de DSC. La muestra se coloca en una celdilla de DSC con una purga de nitrógeno de 25 centímetros por minuto y se enfría a aproximadamente menos 100°C. Se establece una historia térmica estándar para la muestra calentándola a 10°C por minuto a 225°C. La muestra se mantuvo a 225°C durante 3 minutos para asegurar la fusión completa. La muestra se enfría después a 10°C por minuto a aproximadamente -100°C. La muestra se mantiene de nuevo isoterma a -100°C durante 3 minutos para estabilizarla. Se recalienta después a 10°C por minuto a 225°C. Se graba el calor de fusión observado ($\Delta H_{\text{observado}}$) para el segundo barrido durante un intervalo de 80-180°C. El calor de fusión observado se refiere al grado de cristalinidad en porcentaje en peso basado en el peso de la muestra de polipropileno mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de cristalinidad} = (\Delta H_{\text{observado}}) / (\Delta H_{\text{isotático pp}}) \times 100 \quad (2)$$

donde el calor de fusión para el polipropileno isotático ($\Delta H_{\text{isotático pp}}$) se presenta en B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Volumen 3, *Crystal Melting*, Academic Press, Nueva York, 1960, p 48, es 165 Julios por gramo (J/g) de polímero. La temperatura pico de cristalización del fundido se determina por el DSC como anteriormente con una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. La temperatura de fusión se determina por el pico de la transición de fusión.

ES 2 265 602 T3

La distribución de peso molecular (MWD) para los homopolímeros de polipropileno se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) como sigue:

Los polímeros se analizan por cromatografía de permeación en gel (GPC) en una unidad cromatográfica de alta temperatura PL-GPC-220 de Polymer Laboratories equipada con cuatro columnas de lecho mixto lineal de 300 x 7,5 mm (Polymer Laboratories PLgel Mixed A (tamaño de partícula de 20 micras)). La temperatura del horno es de 160°C con una zona caliente del automuestreador a 160°C y la zona templada a 145°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal es de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros. Se prepara para la inyección una disolución al 0,2% en peso de la muestra disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado de nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160°C con mezcla suave.

La determinación del peso molecular se deduce usando diez estándares de poliestireno con una distribución estrecha de peso molecular (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1 que oscila de 580-7.500.000 g/mol) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares equivalentes de polipropileno se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para polipropileno (como se describe por Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, y A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984), incorporado en este documento por referencia) y para poliestireno (como se describe por E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman; P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971) incorporado en este documento por referencia) en la ecuación de Mark-Houwink:

$$\{\eta\} = KM^a$$

donde $K_{pp} = 1,90E-04$, $a_{pp} = 0,725$ y $K_{ps} = 1,26E-04$, $a_{ps} = 0,702$.

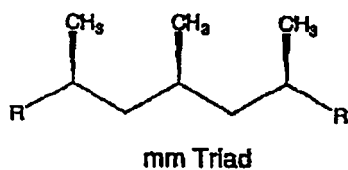
A menos que se indique otra cosa, para las resinas basadas en propileno enumeradas en este documento, el módulo de flexión secante al 1% se determina por el procedimiento ASTM D790-00.

El caudal de fusión se mide de acuerdo con el método de prueba ASTM D 1238-01 a 230°C con un peso de 2,16 kg para los polímeros basados en propileno. El índice de fusión para los polímeros basados en etileno se mide de acuerdo con el método de prueba ASTM D 1238-01 a 190°C con un peso de 2,16 kg.

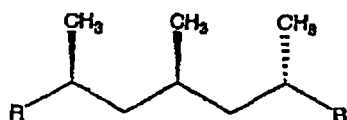
Los compuestos solubles de xileno se determinan disolviendo $4 \pm 0,1000$ g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y añadiendo por medio de una pipeta 200 ml de xileno inhibido. Para inhibir xileno, añadir 18,35 g de Irganox 1010 a 200 mls de xileno en un vaso y agitar hasta que se disuelva. Después de que se disuelva el Irganox 1010, echar la disolución en 18,5 litros (4,9 galones) de xileno y mezcla totalmente la disolución. Introducir una barra de agitación, situar un condensador de agua refrigerada en el matraz y colocar el montaje del matraz en un agitador magnético/placa caliente. Agitar vigorosamente y ajustar el calentamiento para obtener un hervido suave hasta que la muestra esté completamente disuelta. Debería mantenerse una camisa de nitrógeno en el condensador durante el procedimiento. Después de disolverse la muestra, quitar el montaje del matraz del agitador magnético/placa caliente, quitar la barra de agitación y después cubrir. Dejar enfriar el matraz a temperatura cercana a la ambiente (30°C, el enfriamiento dura aproximadamente 1 hora). Colocar un anillo de plomo en el matraz y sumergirlo en un baño de agua a temperatura constante. Después de que la temperatura dentro del matraz alcance $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, dejar permanecer en agua 30 minutos más. Durante el enfriamiento, la parte insoluble precipita. La disolución se filtra; después una alícuota de 100 ml del filtrado se coloca en una placa de aluminio y se evapora hasta sequedad bajo una corriente de nitrógeno. Los compuestos solubles presentes se determinan pesando el polímero residual.

El porcentaje de péntada isotáctica, el porcentaje de tríada isotáctica y la relación de péntada/tríada isotáctica se determinan por cualquiera de los expertos en la técnica según lo siguiente: la resonancia magnética nuclear ^{13}C (NMR) proporciona una medida directa de la tacticidad de los homopolímeros de poli(propileno). Los análisis usados aquí descuidan los finales de la cadena y las inserciones inversas.

La figura posterior muestra las tríadas típicas de polipropileno y sus cambios químicos asociados a ^{13}C . Para los nombres de las tríadas (mm, mr, y rr) "m" significa meso y "r" significa racémico. El porcentaje de tríada isotáctica es una medida de los tríadas mm.

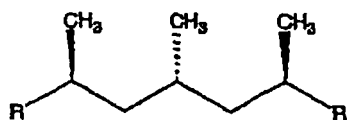


Cambio químico: 22,70-21,28 ppm



mr Triad

Cambio químico: 21,28-20,67



rr Triad

Cambio químico: 20,67-19,74 ppm

El porcentaje de péntada isotáctica es una medida de las péntadas mmmm. El cambio químico para las péntadas mmmm es 22,0-21,7 ppm.

V. Busico, R. Cipullo, G. Monaco, M. Vacatello, A. L. Segre, *Macromolecules* 1997, 30, 6251-6263, describe métodos para determinar la péntada y tríadas isotácticas usando el análisis de NMR.

La relación péntada/tríada isotáctica es la relación del porcentaje de péntada isotáctica al porcentaje de tríada isotáctica.

En la determinación de los valores de péntada y tríada isotáctica, las muestras se preparan disolviendo 0,5 g del homopolímero de polipropileno en una mezcla de 1,75 g de tetracloroetano-d2 (TCE-d2) y 1,75 g de 1,2-ortodiclo-robenzono. Las muestras se homogeneizan en un bloque de calentamiento a 150°C y se calientan con una pistola de calor para facilitar la mezcla. Los experimentos de NMR se realizan en una Varian Unity+ 400MHz, a 120°C, usando un tiempo de adquisición de 1,32 seg, retraso de repetición de 0,7 seg, 4000 adquisiciones y desacoplamiento continuo de protones (modulación fm-fm), con o sin girar la muestra. El tiempo total de barrido usado es 2,25 horas.

La configuración del reactor para hacer el polipropileno cristalino es una que no amplía la distribución de peso molecular más allá del valor blanco. Los reactores adecuados incluyen un reactor de piscina líquida con un tanque agitado, un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, un único reactor de tanque con agitación en continuo, y un único reactor con lazo de suspensión con alta relación de alimentación a recirculación interna de monómero. Estos tipos de reactores pueden usarse en combinación si los reactantes están controlados apropiadamente para minimizar la ampliación de la distribución de peso molecular para el polipropileno cristalino producido, normalmente manteniendo constante la concentración de hidrógeno de un reactor al siguiente.

El paquete de aditivo que se usa para el polipropileno incluye los aditivos usados típicamente para los polímeros de propileno. Adicionalmente, se usa preferiblemente un aditivo nucleador/clarificador para aumentar el módulo de flexión de la resina resultante. Este nucleador/clarificador se elige para optimizar el balance de rigidez/resistencia/claridad. Puede usarse cualquier aditivo que clarifique y nucleee simultáneamente. Los aditivos nucleadores/clarificadores tales como ADK NA-11 y ADK NA-21, están comercialmente disponibles de Asahi Denka Kokai, y se añaden preferiblemente al polipropileno cristalino de la invención para mejorar el balance de rigidez/resistencia/claridad de las resinas. Millad 3988 disponible de Milliken Company es otro ejemplo de un Nucleador/Clarificador. El Nucleador/Clarificador está presente preferiblemente dentro del polipropileno a niveles de al menos 500 ppm y menos de 2500 ppm; más preferiblemente, el Nucleador/Clarificador está a niveles de al menos 650 ppm y menos de 1500 ppm; lo más preferiblemente, el Nucleador/Clarificador está a niveles de al menos 750 ppm y menos de 1250 ppm. En algunas aplicaciones donde la cristalinidad es particularmente importante, el nucleador/clarificador está presente lo más preferiblemente a niveles de hasta 1500 ppm. Los nucleadores/Clarificadores se añaden preferiblemente al polipropileno cristalino de la invención para mejorar el balance de rigidez/resistencia/claridad de las resinas.

Un catalizador Ziegler-Natta (un catalizador ZN) combinado con una combinación donante interno/externo adecuada que producirá un producto de polipropileno con compuestos extractables o solubles de xileno de menos que 2% en peso, como se mide por el método descrito anteriormente, y una relación péntada/tríada de NMR de preferiblemente más que 95%, más preferiblemente mayor que 98%, lo más preferiblemente al menos 99%.

Las resinas de polipropileno y los copolímeros de polipropileno modificados por impacto de la invención son útiles para la fabricación de artículos por medio de moldeo por soplado (extrusión o inyección), moldeo por inyección, moldeo por soplado con estiramiento por inyección, rotomoldeo, extrusión de perfil, extrusión en lámina, extrusión en tubería, termoconformado, conformado en película por soplado y molde, y espumado.

En particular, las resinas de polipropileno y los copolímeros de polipropileno modificados por impacto son especialmente útiles para hacer artículos mediante procedimientos que requieren caudales de fusión relativamente bajos, tales como procedimientos de película BOPP y película soplada, procedimientos de moldeo por soplado y extrusión de perfil (tal como extrusión de tubería), procedimientos de termoconformado y calandrado, todos los cuales se aprovechan de los polímeros que tienen caudales de fusión de 5 o inferior, preferiblemente 4 o inferior. Adicionalmente,

ES 2 265 602 T3

la rigidez superior de artículos hechos de resinas de homopolímero de polipropileno y copolímero de polipropileno modificado por impacto de la invención llevarán a capacidad de procesamiento mejorada, y los artículos serán capaces de estar por debajo de la medida de espesor, lo que llevará a tiempos de ciclo de fabricación reducidos y costes reducidos. Además, las resinas de copolímero de polipropileno modificadas por impacto de la invención proporcionarán resistencia a bajas temperaturas mejorada a los artículos hechos con ellas. Además, los copolímeros de polipropileno modificados por impacto de la invención exhibirán además excelentes características de distorsión al calor, debido a sus altas temperaturas de cristalización y altas temperaturas del punto de fusión.

Algunos ejemplos de aplicación de uso final para las que las resinas son adecuadas incluyen: envases deli, envases para microondas, envases para comida congelada, bandejas para comida envasada, envases diarios, envases y bandejas de carne y pollo, tapas, tazas, boles y envases de comida, en general.

En un aspecto particular, el polipropileno altamente cristalino se mezcla con un polipropileno de alta resistencia a la fusión. El polipropileno de alta resistencia a la fusión está hecho preferiblemente con el uso de un agente de acoplamiento como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 6.472.473 B1 de Ansems *et al.*, expedida el 29 de Octubre de 2002, que se incorpora por referencia en este documento en su totalidad. Preferiblemente, el agente de acoplamiento es una poli(sulfonilazida) como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 6.472.473 B1. En este aspecto, el polipropileno de alta resistencia a la fusión puede ser un polipropileno homopolímero, un copolímero basado en propileno o una mezcla de copolímero basado en propileno modificado por impacto. Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia a la fusión es un copolímero de propileno por impacto acoplado como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 6.472.473 B1.

En este aspecto, la relación de peso del polipropileno altamente cristalino al polipropileno de alta resistencia a la fusión es típicamente de 95:1 a 1:95, preferiblemente de 19:1 a 7:3. La mezcla de este aspecto proporcionará excelentes propiedades de procesamiento en comparación con las mezclas que no contienen un polipropileno de alta resistencia a la fusión, que incluyen: ventana de temperatura de procesamiento ampliada, aflojamiento reducido en artículos durante las aplicaciones de termoconformado, uniformidad mejorada en el espesor de las paredes en los artículos finales, y velocidades de procesamiento mejoradas durante la formación del artículo. Además, como se trata anteriormente, los artículos producidos exhibirán además un excelente balance de resistencia, rigidez y propiedades ópticas, tales como claridad de contacto.

Los artículos de uso final, que se aprovechan de la mezcla en este aspecto, son los que se describen anteriormente. En particular, las mezclas de este aspecto serán especialmente útiles para los procesos de termoconformado. Para el termoconformado, el caudal de fusión de la mezcla es típicamente de 0,1 a 6 g/10 min., preferiblemente de 0,5 a 4 g/10 min.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un homopolímero de polipropileno, Ejemplo 1, Tablas 1 y 2, se produce en un reactor de tanque con agitación en una sola fase continua (propileno condensado). Un catalizador Ziegler-Natta, que incluye una especie metálica catalítica activa de titanio soportada en un soporte de cloruro de magnesio, que esta disponible comercialmente como Toho Series C, Grupo JC y puede comprarse a Toho Titanium Ltd., se suspende en aceite mineral blanco Kaydol, comprado a Witco, al 38% en peso y se almacena en un tanque de alimentación de catalizador agitado. El catalizador suspendido se bombea directamente en un reactor de tanque agitado, continuo, nominal de 94.600 litros (25.000 galones), que se llena aproximadamente en 2/3 de su capacidad con propileno líquido. La temperatura deseada del reactor es 65-68 C controlado por condensación del vapor de propileno en un conjunto separado de intercambiadores de calor y devolviendo la corriente líquida al reactor junto con la fracción no condensable. Un donante externo de alcoxisilano, que está disponible comercialmente por Degussa-Huels, $[(CH_2)_4CH]_2Si(OMe)_2$, se alimenta continuamente al reactor en la cantidad necesaria para reducir la fracción de compuestos extractables de xileno a menos de 1%, medido como se describe anteriormente. Para todas las resinas de propileno enumeradas en este documento se usó la prueba de compuestos solubles de xileno descrita anteriormente para medir la fracción de compuestos solubles de xileno. La concentración blanco del donante externo en el propileno líquido, corregido para sólidos, es 150 ppm. Se añaden cocatalizadores de alquilaluminio no diluido (trietilaluminio, $AlEt_3$, llamado normalmente TEAL) a la corriente de alimentación de propileno para ajustar la concentración de TEAL en el propileno líquido a un blanco de control de 150 ppm en el propileno líquido. Se lleva a cabo una polimerización de polipropileno con los sólidos poliméricos del reactor a aproximadamente 40-42% en peso. Un agente de transferencia de cadena, hidrógeno, se alimenta continuamente al reactor, para producir un polímero de propileno de MFR 1 g/10 min., como se mide por el procedimiento ASTM D 1238-01. La corriente de descarga del reactor se desgasifica en una serie de tres recipientes para separar el propileno líquido y los compuestos ligeros del proceso del producto en polvo de polipropileno. El polvo desgasificado se lleva hacia adelante entonces a una mezcladora horizontal con cinta helicoidal/calentador en lotes de 4000 libras. Un aditivo nucleador/clarificador o agente ADK NA-11, que es una sal compleja de organofosfato metálico, está disponible comercialmente de Amfine Chemical Corp., la empresa en participación Norteamericana de Asahi Denka Kogyo K. y Mitsubishi Corp. Antioxidants IrgafosTM 168, Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, e IrganoxTM 1010, Tetrakismetileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)metano, está disponible comercialmente de CIBA Specialty Chemical. El ADK NA-11 a 1500 ppm, DHT-4A a 400 ppm, Irgafos 168 a 1000 ppm e Irganox 1010 a 1000 ppm, se añaden a la mezcladora horizontal con cinta helicoidal y se mezclan. DHT-4A es un compuesto parecido a hidrotalcita, Mg_3Al_2

ES 2 265 602 T3

(OH)_{12,6}CO₃-mH₂O, que se ha desarrollado como un estabilizador (captador de halógeno) para poliolefinas y otros plásticos. DHT-4A se vende comercialmente por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. El polvo de polipropileno se transfiere entonces a un recipiente de compensación. El polvo se alimenta entonces de forma continua a un conjunto de extrusores de tornillo sencillo para la composición y peletización. Este homopolímero producto se produce y coloca en una tolva sobre raíles. Además de las propiedades de las Tablas 1 y 2, la resina del Ejemplo 1 exhibió un Módulo de Flexión Secante del 1% de 2.580 Mpa (374.000 p.s.i.) después de envejecerse durante 2 semanas bajo las condiciones propuestas en el procedimiento ASTM D790-00. Puede verse a partir de este Ejemplo y los siguientes Ejemplos, que las resinas basadas en propileno de la invención exhibieron excelentes propiedades de módulo de flexión equivalentes o mejores que los polímeros convencionales comparables de Ziegler-Natta, mientras que al mismo tiempo exhiben mejores propiedades ópticas (tales como opacidad) para un módulo dado. Es significativo que este excelente balance de rigidez y propiedades ópticas se alcance con una relativamente baja Mw/Mn (distribución de peso molecular).

Ejemplo 2

Un homopolímero de polipropileno del Ejemplo 2, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto en que el agente de transferencia de cadena, hidrógeno, se alimenta de forma continua al reactor para producir un polímero de polipropileno de MFR 4,5 g/10 min. Además de las propiedades de las Tablas 1 y 2, la resina del Ejemplo 2 exhibió un Módulo de Flexión Secante al 1% de 2.650 Mpa (385.000 p.s.i.) después de envejecerse durante 2 semanas bajo las condiciones propuestas en el procedimiento ASTM D790-00.

Ejemplo 3

Un homopolímero de polipropileno del Ejemplo 3, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto en que el agente de transferencia de cadena, hidrógeno, se alimenta de forma continua al reactor para producir un polímero de polipropileno de MFR 20 g/10 min. TrigonoxTM 101, 2,5-Dimetil-2,5 di(t-butilperoxi)-hexano (un agente de craqueo de polipropileno), comprado a Akzo Nobel, se añade a la mezcladora horizontal con cinta helicoidal antes de la peletización. Además de las propiedades de las Tablas 1 y 2, la resina del Ejemplo 3 exhibió un Módulo de Flexión Secante al 1% de 2.580 Mpa (375.000 p.s.i.) después de envejecerse durante 2 semanas bajo las condiciones propuestas en el procedimiento ASTM D790-00.

Ejemplo 4

Un homopolímero de polipropileno del Ejemplo 4, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto en que el agente de transferencia de cadena, hidrógeno, se alimenta de forma continua al reactor para producir un producto final de copolímero de polipropileno modificado por impacto de MFR 2,1 g/10 min. El MFR objetivo para el homopolímero es de MFR 1,6 g/10 min. El MFR y otras propiedades de este homopolímero intermedio no se midieron, aunque se espera que las propiedades del homopolímero sean similares a las propiedades del homopolímero del Ejemplo 1. El copolímero producto final se hace introduciendo 18% en peso de un caucho comercial AffinityTM PL 1880, un copolímero de polietileno/1-octeno que tiene un índice de fusión (I₂) de 0,75-1,25 g/10 min., una densidad de 0,8995-0,9045 g/ml, y un I₁₀/I₂ de 8,5-9,5 disponible de The Dow Chemical Company, junto con los otros aditivos nombrados en la mezcladora horizontal con cinta helicoidal, y después se mezclaron. La mezcla de polvo de polipropileno y pellets de polietileno se transfirieron entonces a un recipiente de compensación. La mezcla se alimenta entonces de forma continua a un conjunto de extrusores de tornillo sencillo para la composición y peletización. Se produce el polipropileno modificado por impacto y se coloca en una tolva sobre raíles.

El polímero de polipropileno modificado por impacto tenía las siguientes propiedades además de las enumeradas en las Tablas 1 y 2:

Izod de corte, 23°C (73 grad. F), pies-libra/pulg.: sin rotura

Resistencia de Impacto Gardner, 23°C (73 grad. F), 217 m-cm. (pies-pulg. 280)

Temperatura de distorsión bajo carga, 455 kPa (66 psi), 113°C (grad. F.:235°F) (medido de acuerdo con el procedimiento ASTM D 648-98c).

Este Ejemplo muestra que mediante el uso de un homopolímero de polipropileno altamente cristalino como un material de partida puede obtenerse un copolímero de polipropileno modificado por impacto que exhibe un excelente balance de rigidez/resistencia/claridad. Preferiblemente, los copolímeros modificados por impacto tienen un módulo de flexión secante al 1% de al menos 1.380 MPa (200.000 p.s.i.), más preferiblemente al menos 1.520 MPa (220.000 p.s.i.), aún más preferiblemente al menos 1.620 MPa (235.000 p.s.i.), lo más preferiblemente al menos 1.650 MPa (240.000 p.s.i.), y en algunos casos, al menos 1.720 MPa (250.000 p.s.i.). De manera adicional, los copolímeros de polipropileno modificados por impacto de la invención exhiben preferiblemente niveles IZOD sin rotura a temperatura ambiente y a 0°C; y exhiben preferiblemente una temperatura de transición de dúctil a quebradizo (DBTT) de menos de 10°C, más preferiblemente menos que 0°C, aún más preferiblemente menos que -5°C, y en algunos casos menos que -10°C, incluso más preferiblemente menos que -20°C. Además, los copolímeros de polipropileno modificados por impacto exhiben preferiblemente niveles de opacidad menores del 30%, más preferiblemente menos del 25%, aún más preferiblemente menos del 23%, y en algunos casos menos del 21%.

ES 2 265 602 T3

Los Ejemplos 5 y 6 muestran las propiedades de un homopolímero de polipropileno de la invención y copolímero de polipropileno modificado por impacto que contiene 830 ppm de ADK NA-11. Estos ejemplos muestran que pueden obtenerse propiedades físicas muy similares mientras se use una menor cantidad de nucleador/clarificador.

5 Ejemplo 5

Un homopolímero de polipropileno del Ejemplo 5, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto en que el agente de transferencia de cadena, hidrógeno, se alimenta de forma continua al reactor para producir un polímero de polipropileno de MFR 1,5 g/10 min. Además, como se trata antes, se usan 820 ppm a 830 ppm de nucleador/clarificador ADK NA-11 en el polímero de este Ejemplo.

Ejemplo 6

Un copolímero de polipropileno modificado por impacto del Ejemplo 6, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 4, excepto en que, como se trata antes, se usan 820 ppm de nucleador/clarificador ADK NA-11 en el polímero de este Ejemplo. La cristalinidad del homopolímero intermedio no se midió, aunque se espera que el valor de cristalinidad sea similar a los valores para el homopolímero del Ejemplo 1, posiblemente menor por aproximadamente 1%. Sin embargo, los valores para la temperatura del punto de fusión, temperatura de cristalización y módulo de flexión se midieron y se encontró que eran como sigue: (1) el punto de fusión se reducirá no más de 1°C, (2) la temperatura de cristalización no cambia, y (3) el módulo de flexión secante al 1% se reduce en aproximadamente 27 MPa (4000 p.s.i.) en comparación con los valores proporcionados por el homopolímero del Ejemplo 1.

El polímero de polipropileno modificado por impacto del Ejemplo 6 tenía las siguientes propiedades además de las enumeradas en las Tablas 1 y 2:

Izod de corte, 23°C (73 grad. F), pies-libra/pulg.: 560 J/m (10,5 pies-libra/pulg.);

La temperatura de distorsión bajo carga, 455 kPa (66 psi), grad. F.: 116°C (240°F) (medido de acuerdo con el procedimiento ASTM D 648-98c); y

Fortaleza de tensión al rendimiento, de acuerdo con el procedimiento ASTM D 638-99 de 35,1 MPa (5100 psi).

Ejemplo 7a

Un copolímero de etileno y propileno, Ejemplo 7a, Tablas 1 y 2, se produce en un único reactor de lazo en fase continua (propileno condensado). Un catalizador Ziegler-Natta, que incluye una especie metálica catalítica activa de titanio soportada en un soporte de cloruro de magnesio, que esta disponible comercialmente como Toho Series C, Grupo JC, se suspende en aceite mineral blanco Kaydol, disponible por Witco, y se almacena en un tanque de alimentación de catalizador agitado. El catalizador suspendido se bombea directamente en un reactor de lazo bombeado, continuo, nominal de 568 litros (150 galones). La temperatura deseada del reactor es 70-76°C, controlado con una camisa externa de enfriamiento en el reactor de lazo. Un donante de alcoxisilano externo, que está disponible comercialmente por Degussa-Huels, [(CH₂)₄CH]₂Si(OMe)₂ (y a menudo se refiere como D-Donante) diluido con hexano como apropiado para facilitar el control de flujo, se alimenta continuamente al reactor en la cantidad que se necesita para reducir la fracción extraíble de xileno a menos de 1%, medido como se describe anteriormente. La concentración blanco del donante externo en el propileno líquido, corregido para sólidos, es 150 ppm. Se añaden cocatalizadores de alquilaluminio diluido con hexano como apropiados para facilitar el control de flujo (trietilaluminio, AlEt₃ llamado normalmente TEAL) a la corriente de alimentación de propileno para ajustar la concentración de TEAL en el propileno líquido a un blanco de control de 150 ppm en el propileno líquido.

Se lleva a cabo una co-polimerización al azar de etileno y propileno con los sólidos poliméricos del reactor oscilando de 20-45% en peso. El etileno se alimenta de forma continua al reactor con el propileno para alcanzar un blanco de 0,5 por ciento en peso de unidades derivadas del etileno. Un agente de transferencia de cadena, hidrógeno, se alimenta continuamente al reactor, para producir un copolímero de propileno de MFR 3 g/10 min., como se mide por el procedimiento ASTM D 1238-01. La corriente de descarga del reactor se desgasifica en un recipiente para separar el propileno líquido y los compuestos ligeros del proceso del producto en polvo de polipropileno. El polvo desgasificado se lleva adelante entonces de forma continua a un intercambiador de calor Hosokawa Bepex Torus Disc y después a una columna de purga donde un contador de flujo de nitrógeno humidificado elimina el monómero residual. El polvo del reactor se recoge en cajas y se manda a una instalación de composición separada.

Un aditivo o agente nucleador/clarificador Millad 3988 disponible de Milliken & Company, Antioxidants IrgafosTM 168, Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, e IrganoxTM 1010, Tetrakis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)metano, que está disponible comercialmente de CIBA Specialty Chemical. DHT-4A es un compuesto parecido a hidrotalcita, Mg_{4,3}Al₂(OH)_{12,6}CO₃·mH₂O, que se ha desarrollado como un estabilizador (captador de halógeno) para poliolefinas y otros plásticos. DHT-4A se vende comercialmente por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. El Millad 3988 a 500 ppm, DHT-4A a 400 ppm, Irgafos 168 a 1000 ppm e Irganox 1010 a 1000 ppm, se alimentan junto con el polvo de reactor a un extrusor de tornillo doble de 40 mm Century, se pletizan y se colocan en cajas.

ES 2 265 602 T3

Ejemplo 7b

Se produce un copolímero de etileno y propileno, Ejemplo 7b, Tablas 1 y 2, de la misma manera que el Ejemplo 7a, excepto que ADK NA-11 se compone en la resina a 2000 ppm usando un extrusor de tornillo doble de 30 mm ZSK.

Ejemplo 8

Un copolímero de etileno y propileno, Ejemplo 8, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 7b, excepto en que el etileno se alimenta de forma continua al reactor para producir un copolímero de etileno blanco de 1,5% en peso.

Ejemplo 9

Un copolímero de etileno y propileno, Ejemplo 9, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 7b, excepto en que el etileno se alimenta de forma continua al reactor para producir un copolímero de etileno blanco de 2% en peso.

Ejemplo 10

Un copolímero de etileno y propileno, Ejemplo 9, Tablas 1 y 2, se produce de la misma manera que el Ejemplo 7b, excepto en que el etileno se alimenta de forma continua al reactor para producir un copolímero de etileno blanco de 3% en peso.

Los Ejemplos 7a-10 muestran que los copolímeros basados en propileno de la invención tienen un excelente balance de módulo de flexión y propiedades ópticas comparado con los copolímeros convencionales basados en propileno de Ziegler-Natta. Esto se ilustra adicionalmente mediante la Figura, que muestra que los copolímeros basados en propileno de la invención exhiben mejor módulo que los copolímeros convencionales de propileno-etileno de Ziegler-Natta a niveles de etileno de 3% en peso o menos.

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1

Un producto homopolímero comercial de Basell, T2101F, Tablas 1 y 2, que tiene una amplia distribución de peso molecular.

Ejemplo comparativo 2

Un producto comercial de Amoco, 9433, Tablas 1 y 2, que tiene una amplia distribución de peso molecular.

Ejemplo comparativo 3

Un producto comercial de Basell, V2400G, Tablas 1 y 2, que tiene una amplia distribución de peso molecular.

Ejemplo comparativo 7

Un producto comercial disponible de The Dow Chemical Company bajo la marca registrada H308-02Z, Tablas 1 y 2, que se ha compuesto con unas 2000 ppm adicionales de ADK NA 11.

Ejemplo comparativo 10a

Un producto comercial disponible de The Dow Chemical Company bajo la marca registrada 6D69, Tablas 1 y 2, que se ha compuesto con unas 2000 ppm adicionales de ADK NA 11.

Ejemplo comparativo 10b

Un producto comercial disponible de The Dow Chemical Company bajo la marca registrada 6D65L, Tablas 1 y 2, que se ha compuesto con unas 2000 ppm adicionales de ADK NA 11.

*Los resultados del Módulo de Flexión enumerados en las Tablas 1 y 2 para las Resinas de los Ejemplos 7b-10 y Ejemplos Comparativos 7,10a y 10b, se obtuvieron de acuerdo con el método de prueba ASTM D790-00, excepto donde las muestras se dejaron envejecer dos semanas antes de la prueba.

65

TABLA 1

	ASTM Módulo de flexión secante al 1%, MPa (psi)	GPC Mw/Mn	GPC Mw	Caudal de Fundido ASTM, G/10 min. % 230C/2, 16 kg	Compuesto insolubles de Xileno, % en peso %	Agente de nucleación, ppm	ASTM D opacidad 1003 %
EJEMPLO 1	2.320 MPa (336.000)	4,5	426.000	1,7	99,1	ADK NA 11, 1500	21
Ejemplo 2	2.400 MPa (349.000)	5,0	322.000	4,9	98,9	ADK NA 11, 1500	21
EJEMPLO 3	2.330 MPa (338.000)	5,3	180.000	49,7	98,1	ADK NA 11, 1500	21
EJEMPLO 4	1.720 MPa (250.000)			2,1		ADK NA 11, 1500	23
Ejemplo 5	2.270 MPa (330.000)	4,5	426.00	1,5	99,1	ADK NA 11, 830	21
Ejemplo 6	1.700 MPa (246.000)	sin medida	sin medida	2,1	Sin medida	ADK NA 11, 820	23
Ejemplo 7a	1.610 MPa (234.000)			3,2	99,0	MILLAD 3988, 500	
Ejemplo 7b	2.030 MPa (294.000*)	4,8	314.100	3,0	98,5	ADK NA 11, 2000	18
EJEMPLO 8	1.810 MPa (263.000*)	4,8	311.300	3,0	98,1	AM NA 11, 2000	17
Ejemplo 9	1.480 MPa (215.000*)	5,3	319.900	3,0	97,3	ADK NA 11, 2000	16
EJEMPLO 10	1.240 MPa (180.000*)	4,6	312.600	2,8	96,8	ADK NA 11, 2000	15
Ejemplo Comparativo 1	2.140 MPa (310.000)	8,2		3,5	97,0	---	---

ES 2 265 602 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo Comparativo 2	2.440 MPa (350.000)	11,8		13,8	98,2	Benzoato sódico, 870	42
Ejemplo comparativo 3	2.440 MPa (350.000)	19,6		20,0	96,7	Talco, 2000	49
Comparativo Ejemplo 7	1.670 MPa (242.000*)	5,7	387.700	2	95,9	ADK NA 11, 2000	13
Ejemplo comparativo 10a	1.240 MPa (180.000*)	4,6	356.600	2	94,6	ADK NA 11, 2000	13
Ejemplo Comparativo 10b	1.170 MPa (170.000*)	4,5	296.600	4	93,9	ADK NA 11, 2000	15

Tabla 2

Descripción Material	Contenido de etileno, % en peso	DSC Tg, Grad. C	DSC Temp. de Cristalización, Grad. C	Temp. de Fusión DSC, Grad. C	DSC Cristalinidad %	Relación Péntada/Triad a (%)	NMR de la triada Isotacticidad %	NMR de la péntada Isotacticidad %
EJEMPLO 1	0	-3,80	133,8	168,4	73,6	99,84	99,09	98,94
Ejemplo 2	0	-3,90	133,3	167,7	75,5	99,17	99,03	98,21
EJEMPLO 3	0	-4,60	133,5	166,0	75,4	98,49	98,24	96,76
EJEMPLO 4	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 5	0	sin medida	134,0	168,0	sin medida	99,84	99,09	98,94
Ejemplo 6	-	sin medida	sin medida	sin medida	sin medida	-	sin medida	sin medida
Ejemplo 7a	0,3	-	-	-	-	98,87	97,6	96,5
Ejemplo 7b	0,6	sin medida	128,0	162,1	67	98,66	97,1	95,8
EJEMPLO 8	1,3	sin medida	127,1	158,9	67	98,53	95,7	94,3
Ejemplo 9	2,0	sin medida	121,9	152,0	57	98,6	93,1	91,8
EJEMPLO 10	3,0	sin medida	117,4	146,8	54	99,12	90,7	89,9

ES 2 265 602 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo comparativo 1	0	-4,98	126,0	165,2	70,3	99,22	97,98	97,22
Ejemplo comparativo 2	0	-6,51	128,0	164,3	72,8	98,58	97,98	96,59
Ejemplo comparativo 3	0	-4,27	127,5	163,1	71,3	98,62	96,95	95,61
Ejemplo comparativo 7	0,5	sin medida	129,0	161,2	59	97,5	92,1	89,8
Ejemplo comparativo 10a	3,0	sin medida	119,3	149,5	49	96,08	91,9	88,3
Ejemplo comparativo 10b	3,0	sin medida	119,1	148,0	46	95,5	89,1	85,1

ES 2 265 602 T3

Ejemplos 11-17

Se producen copolímeros que son iguales que los copolímeros de los Ejemplos 7-10 (excepto que se usan diferentes aditivos nucleador/clarificador ADK N21 y Millad 3988). Para las resinas de los Ejemplos 11-17, la Tabla III posterior muestra los valores de los módulos de flexión, opacidad, cristalinidad y punto de fusión. Para la Tabla III, los datos de módulo de flexión se determinaron de acuerdo con el procedimiento ASTM D790-00, excepto que las muestras se envejecieron durante dos semanas antes de la prueba. Como puede verse por la Tabla III, NA 21 y Millad 3988 operan de manera similar a NA 11.

10

(Tabla pasa a página siguiente)

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla III

Descripción del material	% en peso de E	Caudal de Fundido ASTM, g/10 min. 230C/2,16 Kg.	Módulo de Flexión de ASTM Secante al 1%, Mpa (psi)	de ASTM D1003 Opacidad %	DSC Temp. de Cristalización °C	DSC Punto de Fusión °C	DSC Cristalinidad %	Agente de nucleación, ppm
Ejemplo 11	0,6	3,0	1.960 MPa (284.000)	25	124,8	161,4	60	ADK NA-21 2000
EJEMPLO 12	1,3	3,0	1.730 MPa (251.000)	24	122,2	158,4	60	ADK NA-21 2000
EJEMPLO 13	2,0	3,0	1.410 MPa (204.000)	18	117,5	150,5	53	ADK NA-21 2000
EJEMPLO 14	3,0	2,8	1.160 MPa (169.000)	15	114,2	145,6	53	ADK NA-21 2000
EJEMPLO 15	1,3	3,0	1.650 MPa (240.000)	20	124,5	158,7	60	Millad 3988, 2000
EJEMPLO 16	2,0	3,0	1.430 MPa (208.000)	14	120,4	151,4	64	Millad 3988, 2000
EJEMPLO 17	3,0	2,8	1.180 MPa (171.000)	11	115,9	146,0	55	Millad 3988, 2000

ES 2 265 602 T3

Ejemplos 18-21

Se produce un copolímero de polipropileno del Ejemplo 7b, Tablas 1 y 2, de la misma manera que el Ejemplo 7b, excepto que se añadieron niveles diferenciadores de Nucleador/clarificador al copolímero de polipropileno de la resina base (el polímero matriz), como se indica en la Tabla IV. Este copolímero base de polipropileno está compuesto con varios modificadores de impacto diferentes para producir copolímeros modificados por impacto como se propone en la Tabla IV, Ejemplos 18-21, posterior. El producto final de copolímero modificado por impacto se hace introduciendo los modificadores de impacto como se indica en la Tabla IV, junto con los otros aditivos nombrados se combinan como se describe en la descripción de peletización del Ejemplo 7. Los modificadores de impacto enumerados son todos polímero de afinidad que tienen las marcas registradas designadas en la Tabla IV para los Ejemplos 18-21 y están disponibles por The Dow Chemical Company en las marcas registradas enumeradas. Todos los polímeros de afinidad enumerados son esencialmente copolímeros de etileno lineal/1-octeno que exhiben distribuciones de peso molecular estrechas.

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 265 602 T3

Los Ejemplos 18-21 muestran que el uso de un copolímero de polipropileno altamente cristalino de la invención como materiales de partida, junto con modificadores de impacto de etileno-alfa olefina, proporcionarán copolímeros de polipropileno modificados por impacto que exhiben un excelente balance de rigidez/resistencia/claridad. Preferiblemente, los copolímeros modificados por impacto tienen un módulo de flexión secante al 1% de al menos 1.170 MPa (170.000 p.s.i.), más preferiblemente al menos 1.240 MPa (180.000 p.s.i.), aún más preferiblemente al menos 1.310 MPa (190.000 p.s.i.), y en algunos casos, al menos 1.380 MPa (200.000 p.s.i.). De manera adicional, los copolímeros de polipropileno modificado por impacto de la invención exhiben preferiblemente niveles IZOD sin rotura a temperatura ambiente y a 0°C; y exhiben preferiblemente una temperatura de transición de dúctil a quebradizo (DBTT) de menos de 10°C, más preferiblemente menos que 0°C, aún más preferiblemente menos que -5°C, y en algunos casos menos que -10°C, incluso más preferiblemente menos que -20°C. Además, los copolímeros de polipropileno modificado por impacto exhiben preferiblemente niveles de opacidad menores del 25%, más preferiblemente menos del 20%, aún más preferiblemente menos del 15%, y en algunos casos menos del 10%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 265 602 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina de polipropileno que tiene un M_w/M_n de menos que 5, un caudal de fusión de menos que 7 g/10 min, un módulo de flexión secante al 1% de más que 2.070 MPa (300.000 p.s.i.) y menos que 2% en peso de compuestos solubles de xileno.
2. La resina de polipropileno según la reivindicación 1, en la que la resina de polipropileno tiene una opacidad de menos que 30%.
- 10 3. La resina de polipropileno según las reivindicaciones 1 o 2, en la que la resina de polipropileno tiene una cristalinidad de al menos 70%.
- 15 4. La resina de polipropileno según la reivindicación 3, en la que la resina de polipropileno tiene una relación péntida/tríada isotáctica de más que 95%.
5. La resina de polipropileno según la reivindicación 4, en la que el polipropileno tiene una temperatura de cristalización de más que 130°C.
- 20 6. Una composición de copolímero de polipropileno que comprende un primer componente polimérico que comprende un homopolímero o copolímero de la resina de polipropileno según la reivindicación 1 y además comprende un modificador de impacto.
- 25 7. La composición de resina de polipropileno según la reivindicación 6, en la que el modificador de impacto constituye no más del 40% en peso de la composición.
8. La composición de resina de polipropileno según la reivindicación 7, en la que el modificador de impacto es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 30 9. La composición de resina de polipropileno según la reivindicación 8, en la que la alfa-olefina es 1-octeno.
10. La composición de resina de polipropileno según la reivindicación 6, en la que la densidad del modificador de impacto es de 0,865 a 0,91 g/ml.
- 35 11. Una composición de poliolefina, que comprende:
- (a) una resina de polipropileno **caracterizada** por la siguiente relación:
- $FM/((XS-0,74\%E)*MWD) \geq 207 \text{ MPa (30.000 p.s.i.)};$
- $XS \leq 2\%$ en peso+%E; y
- $MWD \leq 6;$
- 45 en la que:
- FM es el modulo de flexión secante al 1%;
- %E es el porcentaje en peso de unidades derivadas del etileno en el polipropileno.
- 50 XS es el porcentaje en peso del contenido de compuestos solubles de xileno de la resina; y
- MWD se define como M_w/M_n ; y
- 55 (b) menos del 40% en peso de un modificador de impacto.
12. La composición de poliolefina según la reivindicación 11, en la que la resina de polipropileno comprende un homopolímero de polipropileno y en la que la composición exhibe un módulo de flexión secante del 1% de al menos 1.520 MPa (220.000 p.s.i.), una temperatura de transición de dúctil a quebradizo de menos de 0°C, y un valor de opacidad de menos del 25%.
- 60 13. La composición de poliolefina según la reivindicación 12, en la que la composición exhibe un módulo de flexión secante al 1% de al menos 1.650 MPa (240.000 p.s.i.).
- 65 14. La composición de poliolefina según la reivindicación 11, en la que la resina de polipropileno comprende un copolímero basado en polipropileno que tiene menos del 3% en peso de unidades derivadas de etileno y en la que la composición exhibe un módulo de flexión secante del 1% de al menos 1.170 MPa (170.000 p.s.i.) y valores de opacidad de menos del 25%.

ES 2 265 602 T3

15. La composición de poliolefina según la reivindicación 14, en la que la resina de polipropileno tiene menos del 1% en peso de unidades derivadas de etileno y en la que la composición exhibe un módulo de flexión secante al 1% de al menos 1.240 MPa (180.000 p.s.i.).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura

