

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 211**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2019 PCT/EP2019/078038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2020 WO20094347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2019 E 19786583 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2022 EP 3877464**

54 Título: **Composición de poliolefina con resistencia mejorada al impacto y al blanqueamiento**

30 Prioridad:

07.11.2018 EP 18204832

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

25.11.2022

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
BERGER, FRIEDRICH;
BERNREITNER, KLAUS y
LESKINEN, PAULI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 929 211 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de poliolefina con resistencia mejorada al impacto y al blanqueamiento

5 La presente invención se refiere a composiciones de poliolefina que tienen buena resistencia al impacto con buenas características de resistencia al blanqueamiento.

10 Los polipropilenos se usan ampliamente en muchas áreas de aplicación, como en moldeo, tubos, tuberías, tapas, etc., debido a su buena combinación de coste, rendimiento y procesabilidad. Hoy en día, debido a los mayores estándares de vida y a requisitos más estrictos, cada vez se vuelven más importantes propiedades específicas como un alto flujo (ahorro de energía y larga longitud de flujo para la pared interna) y una buena combinación de rigidez, tenacidad y transparencia, en el sentido de baja turbidez.

15 Es además importante que los polímeros proporcionen buenas propiedades ópticas en el sentido de baja turbidez y buena transparencia a pesar de haber sido sometidos a deformación mecánica. Es decir, existe un fuerte requisito de polipropileno que tenga una baja tendencia al blanqueamiento por esfuerzo. Dichas marcas de blanqueamiento por esfuerzo alteran fuertemente el rendimiento óptico y la impresión de artículos finales moldeados por inyección, por lo tanto, se deben evitar.

20 Para mejorar el comportamiento al impacto del polipropileno, se requiere cierta fase de caucho. Se conoce bien en la técnica que la fase de caucho es normalmente incompatible con la matriz y, por lo tanto, las propiedades ópticas se deteriorarán, dando como resultado transparencia limitada, alta turbidez y una fuerte tendencia hacia el blanqueamiento por esfuerzo.

25 Es además bien conocido en la técnica que las fases de caucho se pueden incorporar en el polipropileno dando como resultado un sistema de polímeros multifásico o heterofásico. Dicha incorporación se puede hacer ya sea por polimerización de múltiples etapas *in situ* o por incorporación de un caucho externo. El experto, sin embargo, conoce bien además que dichos sistemas multifásicos con matriz rígida y elastómero o partículas de núcleo-corteza dispersadas en ellos son muy sensibles al blanqueamiento o enrojecimiento por esfuerzo. Esto es especialmente
30 cierto para sistemas multifásicos que tienen alto contenido de caucho.

El blanqueamiento por esfuerzo resulta de la cavitación interna en la interfase partícula/matriz o en el interior de las partículas de caucho del polímero. Como dicha cavitación está relacionada con la disipación de energía en el proceso de fallo, también es evidente que el blanqueamiento por esfuerzo se puede evitar difícilmente cuando se
35 diseñan materiales que combinan un alto nivel de tenacidad con alta rigidez. Aunque en el caso de fallo las fisuras se detienen y la energía se disipa en superficies internas, esta disipación va acompañada de la formación de grietas que se hace visible en la zona de deformación.

40 Una forma de mejorar las propiedades ópticas es reducir el peso molecular de la fase de caucho, pero esto puede introducir problemas adicionales, concretamente una reducción del efecto de endurecimiento y posibles problemas durante la producción y la conversión debido a la pegajosidad del polvo de polímero.

45 El blanqueamiento por esfuerzo puede ser compensado alternativamente por o el uso de fases de caucho de mayor cristalinidad o la adición de un componente de polietileno de alta densidad (HDPE). Sin embargo, también se conoce que ambos enfoques reducen la transparencia o aumentan la turbidez, respectivamente.

50 El documento de patente EP 2586824 describe una composición de polímero que comprende (A) un copolímero de polipropileno que tiene menos del 4,0 % en peso de comonomero que es α -olefinas C5 a C12, y (B) un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonomero del 4,0 al 20,0 % en peso, siendo los comonomeros α -olefinas C5 a C12, y (C) un polímero de baja cristalinidad que tiene una temperatura de fusión inferior a 120 °C, en donde además (i) la relación ponderal entre el copolímero de polipropileno (A) y de propileno (B) está en el intervalo de 20/80 a 80/20, y (ii) preferentemente el material compuesto de polímero comprende 5 al 50 % en peso basado en la cantidad total de material compuesto de polímero de polímero de baja cristalinidad (C). El inconveniente del caucho
55 rico en C3 como modificador es que el comportamiento óptico solo se puede llevar a cabo a costa de la resistencia al impacto a baja temperatura.

60 El documento de patente EP 1828304 reivindica una composición de PP que comprende (a) 50-77 % en peso de un polímero de propileno cristalino que tiene una cantidad de péntadas isotácticas (mmmm), medidas por RMN ¹³C en la fracción XCI, superior al 97,5 % en moles y un índice de polidispersidad que varía desde 4 hasta 10; (b) 13-28 % en peso de un copolímero elastomérico de etileno y propileno que tiene un contenido de C2 desde el 30 hasta el 70 % en peso y que presenta una fracción XCI inferior al 45 % en peso, teniendo la fracción XCS un valor de viscosidad intrínseca que varía desde 2 hasta 4 dl/g; y (c) 10-22 % en peso de homopolímero de PE o copolímero de etileno-propileno que tiene un contenido de comonomero inferior al 10 % en peso y un valor de viscosidad intrínseca que varía desde 1 hasta 3 dl/g; estando en dicha composición el componente (b) más el componente (c) en una
65 cantidad de al menos el 25 % en peso. En esta patente, HDPE se usa como modificador para reducir el blanqueamiento por esfuerzo en un material de polipropileno HECO, dando como resultado las desventajas

anteriormente mencionadas.

El documento de patente EP 1702956 reivindica composiciones de poliolefina con buena resistencia al impacto y transparencia que comprenden (a) 85 - 98 % en peso basado en el peso total de la composición de un copolímero heterofásico de propileno/ α -olefina que comprende un polímero o copolímero de propileno y una α -olefina con 0-15 % en moles de la α -olefina como polímero de matriz y un polímero de caucho de propileno/ α -olefina que comprende 20-80 % en moles de la α -olefina y (b) 15-2 % en peso basado en el peso total de la composición de un homopolímero de etileno, teniendo el homopolímero de etileno una densidad inferior a 0,920 g/cm³ según ISO1183. En esta patente se usa LDPE como modificador para reducir el blanqueamiento por esfuerzo en polipropileno, por lo que se limita la rigidez de la composición resultante.

Por consiguiente, es un objetivo de la invención proporcionar composiciones de poliolefina para aplicaciones de envasado con resistencia al impacto mejorada a temperaturas ambiente y bajas, y buenas propiedades ópticas, especialmente una baja tendencia al blanqueamiento por esfuerzo después de la deformación.

La presente invención se basa en el hallazgo de que el objetivo anterior se puede lograr introduciendo un terpolímero particular de etileno de baja densidad lineal (LLDPE) en un sistema heterofásico de copolímero de propileno (HECO). Se ha encontrado sorprendentemente que dicha composición de polímero proporciona tanto buen comportamiento al impacto como buenas propiedades ópticas, especialmente buena resistencia al blanqueamiento por esfuerzo.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de polímero que comprende

a) 95,0 a 70,0 % en peso de un copolímero heterofásico de propileno (HECO) que comprende 70,0 a 90,0 % en peso de una matriz de polipropileno (M) y 10,0 a 30,0 % en peso de un copolímero elastomérico de propileno (EPC) dispersado en dicha matriz (M),

en donde el contenido de comonomero de etileno en la matriz de polipropileno (M) está en el intervalo de 0,0 - 10,0 % en peso y

en donde el copolímero heterofásico de propileno (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 20,0 g/10 min, y

b) 5,0 a 30,0 % en peso de un polietileno bi- o multimodal (LLDPE) que es un terpolímero de etileno y dos comonomeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono y que se producen con un catalizador de metalloceno, en donde el terpolímero de polietileno bi- o multimodal tiene

i. una MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) medida según ISO 1133 de 0,5 a 10 g/10 min,

ii. una MWD (Mw/Mn) de 2,0 a 5,0, y

iii. una densidad medida según ISO 1183 de 890 a 925 kg/m³,

y en donde el polietileno bi- o multimodal (LLDPE) comprende al menos un primer componente de polímero de etileno (A) que tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 10,0 g/10 min, y un segundo componente de polímero de etileno (B) que tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,2 a 1,0 g/1,0 min.

En una realización adicional, la invención está relacionada con un artículo que comprende dicha composición de polímero, preferentemente con un artículo moldeado por inyección que comprende dicha composición.

Descripción detallada de la invención

A continuación se definen con más detalle los componentes individuales.

Copolímero heterofásico de propileno (HECO)

Es esencial que la composición de polímero en la presente invención comprenda 95,0 a 70,0 % en peso, preferentemente 92,0 a 75,0 % en peso, o más preferentemente 90,0 a 80,0 % en peso, de un copolímero heterofásico de propileno (HECO).

El término "copolímero heterofásico de propileno (HECO)" usado en el presente documento indica composiciones que comprenden una resina de matriz de polipropileno cristalino y un copolímero elastomérico de propileno dispersado en dicha resina de matriz, y opcionalmente un copolímero de etileno cristalino (CEC), y además opcionalmente un agente de nucleación.

En la presente invención, el término "matriz" se debe interpretar en su significado comúnmente aceptado, es decir, se refiere a una fase continua (en la presente invención una fase continua de polímero) en la que se pueden dispersar partículas aisladas o discretas, tales como partículas de caucho.

Además, los términos "copolímero elastomérico de propileno (EPC)", "fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno", "fase dispersa" y "caucho de etileno-propileno" indican lo mismo, es decir, son intercambiables.

5 La expresión "heterofásico" indica que el copolímero elastomérico de propileno (EPC) está preferentemente (finamente) dispersado al menos en la matriz (M) de polipropileno del copolímero heterofásico de propileno (HECO). En otras palabras, el copolímero elastomérico (E) forma inclusiones en la matriz de polipropileno (M). El término "inclusión" según la presente invención debe indicar preferentemente que la matriz y la inclusión forman diferentes
10 fases dentro del copolímero heterofásico de propileno (HECO), dichas inclusiones son, por ejemplo, visibles por microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza de barrido.

Según la presente invención, dicho copolímero heterofásico de propileno (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 20,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 18,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 0,6 a 15,0 g/10 min, incluso más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 12,0 g/10 min.

El copolímero heterofásico de propileno (HECO) comprende 70,0 a 90,0 % en peso, preferentemente 75,0 a 90,0 % en peso, más preferentemente 77,0 a 85,0 % en peso de la matriz de polipropileno (M) y 10,0 a 30,0 % en peso, preferentemente 10,0 a 25,0 % en peso, más preferentemente 15,0 a 23,0 % en peso del copolímero elastomérico de propileno (EPC), basado en el peso total del copolímero heterofásico de propileno (HECO).

Como primer componente en el copolímero heterofásico de propileno (HECO), la matriz de polipropileno (M) puede ser un homopolímero de propileno (H-PP) o un copolímero de propileno al azar (RC-PP). Preferentemente, la matriz de polipropileno (M) es un homopolímero de propileno (H-PP).

El término "copolímero de propileno al azar" indica un copolímero de unidades de monómero de propileno y unidades de comonómero, en el que las unidades de comonómero están distribuidas al azar en la cadena polimérica. Por lo tanto, un copolímero al azar es diferente de un copolímero heterofásico que comprende una fase de matriz y un fase elastomérica dispersada en su interior, como se describe en detalle anteriormente. Por consiguiente, el copolímero de propileno al azar (RC-PP) no contiene una fase elastomérica de polímero dispersada en su interior, es decir, es monofásica y solo tiene una temperatura de transición vítrea.

En una de las realizaciones preferidas de la presente invención, la matriz de polipropileno (M) tiene un contenido soluble en frío en xileno (XCS) bastante bajo, es decir, de no más de 3,0 % en peso, preferentemente no más de 2,6 % en peso, como no más de 2,4 % en peso, basado en el peso total de la matriz de polipropileno (M). Por lo tanto, un intervalo preferido es 1,0 a 3,0 % en peso, más preferido 1,2 a 2,6 % en peso, basado en el peso total de la matriz de polipropileno (M).

En una realización de la presente invención, la matriz (M) de polipropileno tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) de desde 0,3 hasta 30,0 g/10 min, más preferentemente de desde 0,5 hasta 25,0 g/10 min, todavía más preferentemente de desde 0,7 hasta 20,0 g/10 min.

Si la matriz (M) de polipropileno es un copolímero de propileno al azar (RC-PP), el copolímero de propileno al azar (RC-PP) comprende preferentemente, consiste preferentemente en, unidades derivadas de

- (i) propileno y
- (ii) etileno y/o al menos una α -olefina C₄ a C₈, preferentemente al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferentemente etileno y/o 1-buteno, aún más preferentemente etileno.

Por consiguiente, el copolímero de propileno al azar (RC-PP) puede comprender unidades derivadas de (i) propileno y (ii) etileno y/o al menos una α -olefina C₄ a C₈. En una realización de la presente invención, el copolímero de propileno al azar (RC-PP) comprende unidades derivadas de (i) propileno y (ii) al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Es en particular preferido que el copolímero de propileno al azar (RC-PP) consista en unidades derivadas de propileno y etileno.

El contenido de comonómero de etileno en la matriz de polipropileno (M) está en el intervalo de 0,0 a 10,0 % en peso, preferentemente de 0,0 a 7,0 % en peso, más preferentemente de 0,0 a 6,0 % en peso, todavía más preferentemente de 0,0 a 5,0 % en peso, basado en el peso total de la matriz de polipropileno (M).

El segundo componente del copolímero heterofásico de propileno (HECO) es el copolímero elastomérico de propileno (EPC). A continuación se define con más precisión el copolímero elastomérico de propileno (EPC).

Preferentemente, el copolímero elastomérico de propileno (EPC) comprende unidades derivadas de (i) propileno y (ii) etileno y/o α -olefinas C₄ a C₂₀, preferentemente de (i) propileno y (ii) seleccionadas del grupo que consiste en

5 etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Preferentemente, el contenido de propileno en el copolímero elastomérico de propileno (EPC) es al menos 40,0 % en peso, más preferentemente al menos 45,0 % en peso. Así, en una realización preferida, el copolímero elastomérico de propileno (EPC) comprende 40,0 a 85,0 % en peso, más preferentemente 45,0 a 80,0 % en peso de unidades derivables de propileno. Los comonómeros presentes en el copolímero elastomérico de propileno (EPC) son preferentemente etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{20} , como etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización específica, el copolímero elastomérico de propileno (EPC) es un polímero de propileno-etileno. En una realización de la presente invención, el copolímero elastomérico de propileno (EPC) es un caucho de etileno-propileno (EPR) con las cantidades dadas en este párrafo.

10 Preferentemente, el contenido soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) determinado según ISO 16152 (25 °C) está en el intervalo de 10,0 a 30,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 10,0 a 25,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 12,0 a 20,0 % en peso.

15 La viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) es preferentemente moderada. Por consiguiente, se aprecia que la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) está en el intervalo de 1,5 a 4,5 dl/g, preferentemente en el intervalo de 1,8 a 4,0 dl/g, más preferentemente 2,0 a 3,8 dl/g.

20 Se prefiere especialmente que el copolímero heterofásico de propileno (HECO) comprenda un polímero de propileno-etileno. Y se prefiere que el contenido de comonómero de etileno de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) está en el intervalo de 20,0 a 60,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 25,0 a 55,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 25,0 a 50,0 % en peso.

25 Se prefiere además que el contenido de comonómero de etileno total basado en la cantidad de copolímero heterofásico de propileno (HECO) esté en el intervalo de superior a 3,0 a 15,0 % en peso, preferentemente de 4,0 a 13,0 % en peso, más preferentemente de 4,5 a 12,0 % en peso.

30 El copolímero heterofásico de propileno (HECO) según la presente invención se puede preparar por cualquier proceso adecuado, que incluye en particular procesos de mezcla, tales como mezcla mecánica que incluye procesos de mezcla y combinación del fundido y cualquier combinación de los mismos, así como combinación *in situ* durante el proceso de polimerización. Esto se puede llevar a cabo por métodos conocidos por el experto, que incluyen procesos discontinuos y procesos continuos.

35 **Polietileno bi- o multimodal (mPE)**

Según la presente invención, la composición de polímero comprende otro componente esencial, que es un polietileno bi- o multimodal (mPE) que es un terpolímero de etileno y dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono y que se producen con un catalizador de metaloceno. La cantidad del polietileno bi- o multimodal (mPE) es desde 5,0 hasta 30,0 % en peso, preferentemente 8,0-25,0 % en peso, más preferentemente 10,0-20,0 % en peso basado en la cantidad de la composición de polímero.

45 El polietileno bi- o multimodal (LLDPE) comprende al menos un primer componente de polímero de etileno (A) y un segundo componente de polímero de etileno (B).

El término "bi- o multimodal" en el contexto de terpolímero de polietileno bi- o multimodal significa en el presente documento multimodalidad con respecto a la velocidad de flujo del fundido (MFR) de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), es decir, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) tienen diferentes valores de MFR. El terpolímero de polietileno multimodal puede tener multimodalidad adicional con respecto a una o más propiedades adicionales entre los componentes de polímero de etileno (A) y (B), como se describirá después a continuación.

50 Como ya se mencionó anteriormente, el polietileno se refiere en el presente documento como "bi- o multimodal", puesto que el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) se han producido en diferentes condiciones de polimerización, dando como resultado diferentes velocidades de flujo del fundido (MFR, por ejemplo MFR₂). Es decir, el polietileno es bi- o multimodal al menos con respecto a una diferencia en MFR de los dos componentes de polímero de etileno (A) y (B).

60 El componente de polímero de etileno (A) tiene una MFR₂ de 1,0 a 10 g/10 min, preferentemente de 1,5 a 9,0 g/10 min y más preferentemente de 2,0 a 8,5 g/10 min.

El componente de polímero de etileno (B) tiene una MFR₂ de 0,2 a 1,0 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 0,8 g/10 min, más preferentemente de 0,2 a 0,7 g/10 min, todavía más preferentemente de 0,2 a 0,6 g/10 min.

65 Si no se puede medir la MFR₂ de los componentes de polímero de etileno, por ejemplo el componente (B), debido a que no se puede aislar de la mezcla de al menos los componentes de polímero de etileno (A) o (B), entonces se puede calcular (MI₂ a continuación) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, The Polymer

Processing Society, Reunión de la Región de Europa/Africa, Gothenburg, Suecia, 19-21 de agosto de 1997):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (ec. 3)$$

- 5 Según dicho Hagström, en dicha ecuación (ec. 3), $a=5,2$ y $b=0,7$ para MFR_2 . Además, w es la fracción en peso del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo el componente (A), que tiene mayor MFR. El componente de polímero de etileno (A) puede así ser considerado el componente 1 y el componente de polímero de etileno (B) el componente 2. MI_b es la MFR_2 del polietileno final.
- 10 La MFR_2 del componente de polímero de etileno (B) (MI_2) se puede resolver entonces de la ecuación cuando se conocen la MFR del componente de polímero de etileno (A) (MI_1) y del polietileno final (MI_b).
- Los dos comonómeros de alfa-olefina que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono del terpolímero de polietileno son preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 15 Además de la multimodalidad con respecto a, es decir, la diferencia entre, la MFR de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), el terpolímero de polietileno de la invención también puede ser bi- o multimodal, por ejemplo, con respecto a una o ambas de las dos propiedades adicionales:
- 20 > Bi- o multimodalidad con respecto a, es decir, diferencia entre, el tipo de comonómero o el (los) contenido(s) de comonómero presente(s) en los componentes de polímero de etileno (A) y (B), o tanto el tipo como el (los) contenido(s) de comonómeros presentes en los componentes de polímero de etileno (A) y (B); y/o
> la densidad de los componentes de polímero de etileno (A) y (B).
- 25 Preferentemente, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal es además bi- o multimodal con respecto al tipo de comonómero y/o contenido de comonómero (% en moles), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (B), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.
- 30 Preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene menor cantidad (% en moles) de comonómero que el componente de polímero de etileno (B), por ejemplo, la cantidad de comonómero, preferentemente de 1-buteno, en el componente de polímero de etileno (A) es desde 0,05 hasta 0,9 % en moles, más preferentemente desde 0,1 hasta 0,8 % en moles, mientras que la cantidad de comonómero, preferentemente de 1-hexeno, en el componente de polímero de etileno (B), es desde 1,0 hasta 5,0 % en moles, más preferentemente desde 1,2 hasta 3,5 % en moles.
- 35 El contenido de comonómero del componente (A) y (B) se puede medir, o, en caso, y preferentemente, uno de los componentes se produce primero y el otro después en presencia del primero producido en un denominado proceso multietapa, entonces el contenido de comonómero del primer componente producido, por ejemplo el componente (A), se puede medir y el contenido de comonómero del otro componente, por ejemplo el componente (B), se puede calcular según la siguiente fórmula:
- 45 Contenido de comonómero (% en moles) en el componente B = (contenido de comonómero (% en moles) en el producto final – (fracción en peso del componente A * contenido de comonómero (% en moles) en el componente A)) / (fracción en peso del componente B)
- 50 Más preferentemente, la cantidad total de comonómeros presentes en el terpolímero de polietileno bi- o multimodal es del 1,0 al 6,0 % en moles, preferentemente del 1,2 al 5,5 % en moles y más preferentemente del 1,3 al 5,0 % en moles.
- Además, se prefiere además que el terpolímero de polietileno bi- o multimodal sea además bi- o multimodal con respecto a una diferencia en la densidad entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B). Preferentemente, la densidad de componente de polímero de etileno (A) es mayor que la densidad del componente de polímero de etileno (B). Más preferentemente, la densidad del componente de polímero de etileno (A) es de 930 a 950 kg/m^3 , preferentemente de 935 a 945 kg/m^3 .
- 55 La densidad del terpolímero de polietileno bi- o multimodal está en el intervalo de 890 a 925 kg/m^3 , preferentemente de 900 a 925 kg/m^3 , más preferentemente de 910 a 920 kg/m^3 . El terpolímero de polietileno bi- o multimodal es
- 60

preferentemente un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que tiene un significado bien conocido.

Además, el terpolímero de polietileno también puede ser multimodal con respecto a, es decir, tiene diferencia entre, el peso molecular (peso promedio) de los componentes de polímero de etileno (A) y (B). La multimodalidad con respecto al peso molecular medio ponderal significa que la forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, de dicho terpolímero de polietileno bi- o multimodal, mostrará dos o más máximos o al menos estarán ensanchados de forma distinta en comparación con las curvas para los componentes individuales.

La distribución de pesos moleculares (MWD, Mw/Mn) del terpolímero de polietileno de la presente invención está en un intervalo de 2,0 a 7,0, preferentemente en un intervalo de 2,2 a 6,0 y más preferentemente en un intervalo de 2,4 a 5,0, como en el intervalo de 2,5 a 4,8.

Preferentemente, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal comprende el componente de polímero de etileno (A) en una cantidad del 30 al 70 % en peso, más preferentemente del 35 al 60 % en peso, y todavía más preferentemente del 40 al 45 % en peso, y el componente de polímero de etileno (B) en una cantidad del 70 al 30, más preferentemente del 65 al 40, y todavía más preferentemente del 60 al 55 % en peso. Lo más preferentemente, el terpolímero de polietileno consiste en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) como los únicos componentes de polímero.

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención se define además por sus propiedades reológicas relacionadas con el índice del espectro de relajación (RSI).

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención tiene un índice del espectro de relajación (RSI) bastante alto que hace que sea ideal para película soplada.

En el proceso de soplado de películas típico, un fundido de polímero se expone a deformaciones que varían en tanto la escala de tiempo como la fuerza de cizallamiento (concretamente el cizallamiento en prensa extrusora y la deformación por alargamiento en el soplado de películas) y el esfuerzo por cizallamiento residual se relaja entonces durante el posterior proceso de cristalización. En muchos procesos, el esfuerzo del fundido crece simultáneamente y disminuye por lo que la caracterización de la relajación del esfuerzo dependiente del tiempo es importante. El comportamiento de esfuerzo-deformación en el procesamiento de polímeros se determina por el espectro de relajación.

La distribución de pesos moleculares bastante estrecha del polietileno bi- o multimodal de la presente invención afecta a sus espectros de relajación, cuya anchura se cuantifica por RSI. Este índice adimensional es un indicador fiable y sensible del orden del estado fundido de largo alcance. RSI tiene en cuenta el efecto de la anchura de MWD y el nivel de ramificación de cadena larga (LCB) sobre la distribución del tiempo de relajación.

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención se caracteriza por la ausencia de dicha LCB y por una distribución de pesos moleculares bastante estrecha, puesto que se produce usando un catalizador de metaloceno, como se describirá más abajo en más detalle. Estos dos hechos influyen en el RSI de los terpolímeros inventivos y diferencia el terpolímero inventivo de otros polietilenos, tales como polietilenos que se producen con un catalizador de Ziegler-Natta, o polietilenos que tienen LCB, etc.

Por lo tanto, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención se caracteriza por un índice del espectro de relajación (RSI) (determinado como se define en la descripción en Parte experimental usando el barrido de frecuencias a 190 °C) entre 3,0 y 5,5, preferentemente entre 3,5 y 5,0 para el intervalo de densidad de 915 a < 920 kg/m³ (según ISO 1183) y entre 6,8 y 9,0, preferentemente entre 6,9 y 8,0, para el intervalo de densidad de 920 a 925 kg/m³ (según ISO 1183).

El índice del espectro de relajación normalizado (nRSI) se define como RSI/MFR_2 . El terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención se caracteriza por un nRSI en el intervalo de 3,0 a 10,0, preferentemente en el intervalo de 3,2 a 8,5.

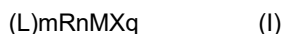
El índice del espectro de relajación calculado (cRSI) se define como $RSI \cdot MFR_2 \cdot MWD$. El terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención se caracteriza por un cRSI en el intervalo de 12,0 a 50,0, preferentemente en el intervalo de 13,0 a 45.

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal se produce usando un catalizador de metaloceno. Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polietileno se producen preferentemente usando un catalizador de metaloceno, término que tiene un significado bien conocido en la técnica. El término "catalizador de metaloceno" significa en el presente documento el compuesto de metaloceno catalíticamente activo o complejo combinado con un cocatalizador. El compuesto de metaloceno o complejo también se denomina en el presente documento compuesto organometálico (C).

El compuesto organometálico (C) comprende un metal de transición (M) del grupo III a X de la tabla periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido.

5 El término "un compuesto organometálico (C)" según la presente invención incluye cualquier compuesto de metaloceno de un metal de transición que posea al menos un ligando orgánico (coordinación) y presente la actividad catalítica sola o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metal de transición se conocen bien en la técnica y la presente invención cubre los compuestos de metales del grupo III a X, por ejemplo del grupo III a VII, o III a VI, tal como del grupo IV a VI de la tabla periódica (IUPAC 2007), además de los lantánidos o actínidos.

10 En una realización, el compuesto organometálico (C) tiene la siguiente fórmula (I):



en donde

15 "M" es un metal de transición (M) metal de transición (M) del grupo III a X de la tabla periódica (IUPAC 2007),

cada "X" es independientemente un ligando monoaniónico, tal como un σ -ligando,

20 cada "L" es independientemente un ligando orgánico que coordina al metal de transición "M",

"R" es un grupo de enlace que une dichos ligandos orgánicos (L),

"m" es 1, 2 o 3, preferentemente 2,

25 "n" es 0, 1 o 2, preferentemente 1,

"q" es 1, 2 o 3, preferentemente 2 y

m+q es igual a la valencia del metal de transición (M).

30 "M" se selecciona preferentemente del grupo que consiste en circonio (Zr), hafnio (Hf) o titanio (Ti), más preferentemente se selecciona del grupo que consiste en circonio (Zr) y hafnio (Hf).

"X" es preferentemente un halógeno, lo más preferentemente Cl.

35 Lo más preferentemente, el compuesto organometálico (C) es un complejo de metaloceno que comprende un compuesto de metal de transición, como se ha definido anteriormente, que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo como sustituyente "L". Además, los ligandos "L" pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos o similares. Los catalizadores de metaloceno adecuados se conocen en la técnica y se desvelan, entre otros, en los documentos de patente WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

45 El catalizador de metaloceno más preferido, que significa el complejo de metaloceno catalíticamente activo, como se ha definido anteriormente, se usa junto con un cocatalizador, que también se conoce como un activador. Los activadores adecuados son compuestos de metal-alquilo y especialmente compuestos de aluminio-alquilo conocidos en la técnica. Los activadores especialmente adecuados usados con catalizadores de metaloceno son oxicompuestos de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetrakisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polietileno bi- o multimodal se producen en presencia del mismo catalizador de metaloceno.

55 El terpolímero de polietileno bi- o multimodal se puede producir en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica, que comprende al menos una etapa de polimerización, donde la polimerización se lleva a cabo normalmente en disolución, suspensión, en masa o fase gaseosa. Preferentemente, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal se produce en un proceso de polimerización de múltiples etapas que comprende al menos dos zonas de polimerización.

60 El componente de polímero de etileno (A) se produce preferentemente en una primera zona de polimerización y el componente de polímero de etileno (B) se produce preferentemente en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización se pueden conectar en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, alternativamente, las zonas de polimerización se pueden conectar en paralelo. Sin embargo, se prefiere operar en las zonas de polimerización en modo en

cascada. Las zonas de polimerización pueden funcionar en condiciones de suspensión, disolución, o fase gaseosa, o sus combinaciones.

5 Los procesos adecuados que comprenden etapas de suspensión en cascada y de polimerización en fase gaseosa se desvelan, entre otros, en los documentos de patente WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

Se prefiere frecuentemente retirar los reactantes de la etapa de polimerización precedente del polímero antes de introducirlos en la etapa de polimerización posterior. Esto se hace preferentemente cuando se transfiere el polímero de una etapa de polimerización a otra.

10 El catalizador se puede transferir a la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, es posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como suspensión homogénea, para mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y alimentar la pasta resultante en la zona de polimerización o dejar que el catalizador sedimente e introducir porciones del lodo de catalizador así obtenido en la zona de polimerización.

15 La polimerización, preferentemente del componente de polímero de etileno (A), en la primera zona de polimerización se realiza preferentemente en suspensión. Entonces, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspende en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactantes del fluido en las partículas.

20 La polimerización tiene lugar normalmente en un diluyente inerte, normalmente un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, o una mezcla de dichos hidrocarburos, y el diluyente preferido es el propano.

25 El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser desde el 2 hasta aproximadamente el 50 % en moles, preferentemente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 20 % en moles y en particular desde aproximadamente el 3 hasta aproximadamente el 12 % en moles.

30 La temperatura en la polimerización por suspensión es normalmente desde 50 hasta 115 °C, preferentemente desde 60 hasta 110 °C y en particular desde 70 hasta 100 °C. La presión es desde 1 hasta 150 bares, preferentemente desde 10 hasta 100 bares.

35 La polimerización por suspensión se puede realizar en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en suspensión.

40 Dichos reactores incluyen un reactor de tanque con agitación continua y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en el reactor de bucle. En dichos reactores, la suspensión se hace circular con una alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada usando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son, en general, conocidos en la técnica y los ejemplos se dan, por ejemplo, en los documentos de patente US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

45 Es ventajoso algunas veces realizar la polimerización por suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Dicha operación se describe en el documento de patente US-A-5391654. En dicha operación, la temperatura es normalmente desde 85 hasta 110 °C, preferentemente desde 90 hasta 105 °C y la presión es desde 30 hasta 150 bares, preferentemente desde 50 hasta 100 bares.

50 La suspensión se puede retirar del reactor ya sea continua o intermitentemente. Una forma preferida de retirada intermitente es el uso de ramas de decantación donde se deja que la suspensión se concentre antes de retirar un lote de la suspensión concentrada del reactor. La retirada continua se combina ventajosamente con un método adecuado de concentración, por ejemplo, como se desvela en los documentos de patente EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

55 Se puede alimentar hidrógeno en el reactor para controlar el peso molecular del polímero como se conoce en la técnica. Además, se añaden uno o más comonomeros de alfa-olefina en el reactor, por ejemplo, para controlar la densidad del producto de polímero. La cantidad real de dichas alimentaciones de hidrógeno y comonomero depende del catalizador que se usa y del índice de fusión deseado (o peso molecular) y densidad (o contenido de comonomero) del polímero resultante.

60 La polimerización del componente de polímero de etileno (B) en la segunda zona de polimerización se realiza preferentemente en fase gaseosa, preferentemente en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor fluidizado de lecho rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos. La polimerización en la segunda zona de polimerización se realiza más preferentemente en un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, en donde el etileno se polimeriza junto con al menos un comonomero en presencia de un catalizador de polimerización y, preferentemente en presencia de la mezcla de reacción de la primera zona de polimerización que

65

comprende el componente de polímero de etileno (A) en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor normalmente contiene un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de un agente de fluidización.

5 El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, comonómero(s) eventual(es), controladores del crecimiento de la cadena o agentes de transferencia de cadenas eventuales, tales como hidrógeno, y gas inerte eventual. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Se puede añadir continuamente uno o más de los componentes anteriormente mencionados en el gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otros, por la reacción o la retirada de producto.

10 El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser más alta que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de otro modo no ocurriría la fluidización. Por otra parte, la velocidad del gas debe ser más baja que la velocidad de aparición de transporte neumático, ya que de otro modo todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización.

15 Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como los monómeros y los agentes de transferencia de cadenas, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto de polímero. Al mismo tiempo, el gas se calienta por el calor de reacción.

20 El gas de fluidización sin reaccionar se retira de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a aquella en el lecho para prevenir que se caliente el lecho debido a la reacción. Es posible enfriar el gas hasta una temperatura donde una parte de él condense. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción se vaporizan.

25 El calor de vaporización contribuye entonces a la retirada del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y variaciones de él se desvelan, entre otros, en los documento de patente WO-A-2007/025640, USA-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gases de recirculación, como se desvela en el documento de patente EPA-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que condensan al menos parcialmente en el refrigerador.

30 Entonces se comprime el gas y se recircula en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor se introducen reactantes frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas por la reacción y la retirada de producto. Generalmente se conoce analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes de gas para mantener la composición constante. La composición real se determina por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

35 El catalizador se pueden introducir en el reactor de diversas formas, ya sea continuamente o intermitentemente. Si el reactor en fase gaseosa es una parte de una cascada de reactores, el catalizador se dispersa normalmente dentro de las partículas de polímero de la etapa de polimerización precedente. Las partículas de polímero se pueden introducir en el reactor en fase gaseosa como se desvela en los documentos de patente EPA-1415999 y WO-A-00/26258. Especialmente si el reactor precedente es un reactor en suspensión es ventajoso alimentar la suspensión directamente en el lecho fluidizado del reactor en fase gaseosa como se desvela en los documentos de patente EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

40 El producto polimérico se puede retirar del reactor en fase gaseosa ya sea continuamente o intermitentemente. También se pueden usar combinaciones de estos métodos. La retirada continua se desvela, entre otros, en el documento de patente WO-A-00/29452. La retirada intermitente se desvela, entre otros, en los documentos de patente US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

45 También se pueden introducir agente(s) antiestático(s), tales como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes, en el reactor en fase gaseosa si se necesita. El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado.

50 Normalmente, el reactor de polimerización de lecho fluidizado funciona a una temperatura dentro del intervalo de desde 50 hasta 100 °C, preferentemente desde 65 hasta 90 °C. La presión es adecuadamente desde 10 hasta 40 bar, preferentemente desde 15 hasta 30 bares.

55 La polimerización de al menos el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) en la primera y segunda zonas de polimerización pueden ir precedida por una etapa de prepolimerización. El fin de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una baja temperatura y/o una baja concentración de monómero. Por la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final.

60 La etapa de prepolimerización se puede realizar en suspensión o en fase gaseosa. Preferentemente, la

prepolimerización se realiza en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle. La prepolimerización se realiza entonces preferentemente en un diluyente inerte, preferentemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos.

- 5 La temperatura en la etapa de prepolimerización es normalmente desde 0 hasta 90 °C, preferentemente desde 20 hasta 80 °C y más preferentemente desde 25 hasta 70 °C.

La presión no es crítica y es normalmente desde 1 hasta 150 bares, preferentemente desde 10 hasta 100 bares.

- 10 Los componentes de catalizador se introducen todos preferentemente a la etapa de prepolimerización. Preferentemente, el producto de reacción de la etapa de prepolimerización se introduce entonces a la primera zona de polimerización.

- 15 También preferentemente, como se ha mencionado anteriormente, el componente de prepolímero se calcula con respecto a la cantidad del componente de polímero de etileno (A).

Está dentro del conocimiento de un experto adaptar las condiciones de polimerización en cada etapa, así como las corrientes de alimentación y los tiempos de residencia para obtener el terpolímero de polietileno bi- o multimodal reivindicado.

- 20 El terpolímero de polietileno bi- o multimodal que comprende al menos, y preferentemente únicamente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) obtenidos de la segunda zona de polimerización, que preferentemente es un reactor en fase gaseosa como se ha descrito anteriormente, se somete entonces al tratamiento post-reactor convencional para retirar, entre otros, los componentes sin reaccionar.

25 **Composición de polímero**

- 30 Según la presente invención, la composición de polímero tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 20,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 0,7 a 18,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 16,0 g/10 min.

- 35 La composición de polímero en la presente invención puede contener componentes de polímero adicionales y opcionalmente aditivos y/o cargas. Se observa en el presente documento que los aditivos pueden estar presentes en la composición de polímero y/o mezclados con la composición de polímero, por ejemplo, en una etapa de combinación para producir una composición de polímero que comprende el polietileno bi- o multimodal y opcionalmente otros componentes de polímero, aditivos y/o cargas.

- 40 Los aditivos y cargas opcionales y las cantidades usadas de los mismos son convencionales en el campo de las aplicaciones de películas. Los ejemplos de dichos aditivos son, entre otros, antioxidantes, estabilizadores del proceso, estabilizadores de UV, pigmentos, cargas, aditivos antiestáticos, agentes antibloqueantes, agentes de nucleación, secuestrantes de ácido, así como un agente de procesamiento de polímeros (PPA).

- 45 Se entiende en el presente documento que cualquiera de los aditivos y/o cargas se pueden añadir opcionalmente en la denominada mezcla madre, que comprende el (los) aditivo(s) respectivo(s), junto con un polímero de vehículo. En dicho caso, el polímero de vehículo no se calcula con respecto a los componentes de polímero de la composición de polímero, sino con respecto a la cantidad del (de los) aditivo(s) respectivo(s), basado en la cantidad total de composición de polímero (100 % en peso).

50 **Uso de la composición de polímero**

- La presente invención no solo se refiere a la presente composición de polímero, sino también a artículos fabricados a partir de la misma. Por consiguiente, en una realización adicional, la presente invención se refiere a artículos, como películas y artículos moldeados, que comprenden al menos 70,0 % en peso, preferentemente que comprenden al menos 80,0 % en peso, más preferentemente que comprenden al menos 90,0 % en peso, todavía más preferentemente que comprenden al menos 95,0 % en peso, aún más preferentemente que comprenden al menos 99,0 % en peso, de la composición de polímero.

- 60 Preferentemente, la invención se refiere a artículos moldeados por inyección que comprenden al menos 90,0 % en peso de la presente composición de polímero diseñada para aplicaciones técnicas, como aplicaciones automotrices.

Ejemplos

1. Métodos de medición

- 65 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención, así como para los siguientes ejemplos, a menos que se defina de otro modo.

Velocidad de flujo del fundido (MFR)

5 La velocidad de flujo del fundido (MFR) de la composición de polímero se mide según ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg). La velocidad de flujo del fundido se mide como MFR₂ según ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg) para polipropileno y según ISO 1133 (190 °C, carga de 2,16 kg) para polietileno y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alta sea la velocidad de flujo del fundido, menor será la viscosidad del polímero.

10 Densidad

La densidad se mide según ISO1183. La preparación de muestras se hace por moldeo por compresión según ISO 1873.

15 La fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XCS, % en peso)

La cantidad de polímero soluble en xileno se determina a 25 °C según ISO 16152; 5ª edición; 01-07-2005.

Viscosidad intrínseca (IV)

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

25 Análisis por DSC, temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (H_m), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de cristalización (H_c):

medida con una calorimetría diferencial de barrido (DSC) en TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. DSC se realiza según ISO 30 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) se determinan 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, a partir de la primera etapa de calentamiento en caso de bandas.

30 **La temperatura de transición vítrea T_g** se determina por análisis térmico mecánico dinámico según ISO 6721-7. Las mediciones se hacen en modo de torsión en muestras moldeadas por compresión (40 x 10 x 1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz.

GPC (M_w, M_n, MWD)

40 Se determinan el peso molecular medio numérico (M_n), el peso molecular medio ponderal (M_w) y la polidispersidad (M_w/M_n) por cromatografía de exclusión molecular (GPC) según el siguiente método:

El peso molecular medio ponderal M_w y la polidispersidad (M_w/M_n, en donde M_n es el peso molecular medio numérico y M_w es el peso molecular medio ponderal) se miden por un método basado en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento de Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector del índice de refracción y viscosímetro en línea, con 3x columnas TSKgel (GMHXL-HT) de Tosoh Haas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, establecido con 200 mg/l de 2,6-di terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 145 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 216,5 µl de disolución de muestra por análisis. El conjunto de columna se calibró usando calibración relativa con patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha de 19 en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno ancho bien caracterizado. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5-10 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB establecido (mismo que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento de GPC.

Propiedades reológicas:**Mediciones del barrido de frecuencias para determinar RSI**

55 Se realizaron experimentos de cizallamiento oscilatorio dinámico con un modelo de reómetro Anton Paar: MCR 501A usando la norma ISO 6721-métodos 1 y 10. Los experimentos de barrido de frecuencias a 190 °C y modo de placas paralelas de 25 mm se realizaron bajo nitrógeno desde 0,1 hasta 100 s⁻¹. Las muestras tienen normalmente 1,3 mm de espesor teniéndose cuidado de garantizar que las muestras llenen completamente el hueco entre las platinas superior e inferior. Se calcularon los espectros de relajación discreta con el paquete de software comercialmente disponible el software Orchestrator™ RSI TA.

60 Los números de los modos de relajación calculados para las muestras informadas fueron normalmente 2 (N=2; es decir, el número de tiempos de relajación por década) con método no lineal.

65 Primer momento del espectro de relajación - λ₁

La determinación del espectro del tiempo de relajación discreto a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G' , $G''(\omega)$) se hizo usando IRIS Rheo Hub 2008. Los datos viscoelásticos lineales (G' , $G''(\omega)$) se obtuvieron por mediciones de barridos de frecuencias a 190 °C, en un Anton Paar MCR 501 acoplado con placas paralelas de 25 mm, aplicando un hueco de 1,3 mm y una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Los principios de cálculo subyacentes usados para la determinación del espectro de relajación discreto se describen en cualquier parte [1].

IRIS RheoHub 2008 expresa el espectro del tiempo de relajación como la suma de N modos de Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

en donde g_i y λ_i son parámetros del material y G_e es el módulo de equilibrio.

La elección del máximo número de modos, N, usado para la determinación del espectro de relajación discreto, se hizo usando la opción "óptimo" de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio G_e se fijó en cero.

El denominado primer momento del espectro de relajación λ_1 se puede describir según la referencia [2] como:

$$\lambda_1 = \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad [\text{s}]$$

en la que los valores de η_0 y G_N^0 se toman de la tabla de "Constantes reológicas" recuperada por IRIS RheoHub 2008, después del cálculo de los espectros de relajación, usando el procedimiento descrito anteriormente.

Referencias:

1. Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28:511519 (1989).
2. Structure and Rheology of Molten Polymers, John Dealy & Ronald G. Larson, Hanser 2006, pp 119.

Módulo de flexión

El módulo de flexión se determinó en la flexión de 3 puntos a 23 °C según ISO 178 en barras de ensayo de 80×10×4 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2.

Resistencia al impacto con probeta entallada

Se midió la resistencia al impacto con probeta entallada de Charpy según ISO 179 1eA a +23 °C y -20 °C, usando especímenes de prueba de barras moldeadas por inyección de 80×10×4 mm³ preparadas según EN ISO 1873-2.

Turbidez

La turbidez determinada según ASTM D1003-00 en placas de 60×60×1 mm³ moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2. Hazel denomina un valor de turbidez determinado en placas de 1 mm de espesor.

Blanqueamiento por esfuerzo

El blanqueamiento por esfuerzo se determina por una prueba de flexión de tres puntos modificada, concretamente la prueba de flexión de tres puntos invertida (véase la Figura 1).

La prueba de flexión de tres puntos invertida se lleva a cabo en una máquina de ensayo universal (Zwick Z10) a 50 mm/min. Las muestras son especímenes UL94 de 2 mm de espesor moldeados por inyección (125×12,5×2 mm).

La configuración experimental consiste en la prueba de flexión de tres puntos invertida acoplada con un sistema de detección óptica.

La configuración mecánica consiste en:

una parte fija (1), con una extensión (2) de 40 mm, una parte móvil que incluye un borde de carga (3) con una fuente de luz (4) y un sensor óptico (5) fijado sobre la parte móvil muy por encima y por debajo del espécimen (6) por una varilla vertical. Esto asegura que la distancia entre la fuente de luz y el sensor óptico siga constante durante la prueba, que es un requisito previo para una buena reproducibilidad de las mediciones.

Se registran las curvas de fuerza-desviación y señal óptica-desviación. Al principio de la prueba, la señal óptica (7)

se calibra al 100 % (7a), independientemente de la transparencia/turbidez inicial de la muestra insertada.

La aparición del blanqueamiento por esfuerzo se correlaciona con una fuerte caída en la curva de señal óptica-desviación (véase la Figura 2).

5

Se determinan tres parámetros diferentes:

a) Ángulo de blanqueamiento por esfuerzo,

10

b) Tamaño residual (anchura) de las zonas de enrojecimiento

c) Intensidad del blanqueamiento por esfuerzo

15

a) El ángulo de blanqueamiento por esfuerzo [°] (también: ángulo de flexión o ángulo de aparición) indica a qué ángulo de flexión ocurre el blanqueamiento por esfuerzo (SW). La aparición del blanqueamiento por esfuerzo se correlaciona con una fuerte caída de la respuesta óptica (transmisión de la luz) durante la flexión (véase la Figura 2).

20

El ángulo de aparición para el blanqueamiento por esfuerzo se determina según la fórmula (VI):

$$\text{Ángulo de aparición} = (3 \cdot 10^{-5} \cdot s^4) - (2,1 \cdot 10^{-3} \cdot s^3) - (3,48 \cdot 10^{-2} \cdot s^2) + (6,4591 \cdot s) - 0,9997 \quad (\text{VI})$$

en donde

25

"s" denomina la desviación del borde de carga en el que la curva de transmisión de luz disminuye y se determina como se ilustra en la Figura 2:

Al principio de la prueba, la señal óptica (7) se calibra hasta el 100 % (7a), independientemente de la transparencia/turbidez inicial de la muestra insertada. La desviación del borde de carga (s), en el que desciende la curva de transmisión de la luz, se determina por el valor de abscisa (8) de la intersección entre la tangente de la pendiente de la señal óptica (7b) y la línea del 100 % de la señal óptica inicial (7a)

30

b) Tamaño residual (anchura) de las zonas de enrojecimiento inmediatamente después de una flexión de 90°, medida en [mm], también denominada "Res-SW 90°" o "blanqueamiento por esfuerzo residual"; la anchura de una zona de enrojecimiento (b) se determina como sigue:

35

Se realizan pruebas hasta una desviación correspondiente a un ángulo de 90° según la fórmula (VI) anterior. Entonces se descarga de forma brusca el espécimen con una velocidad de cruceta de 400 mm/min. La anchura del área de enrojecimiento se mide inmediatamente después de la prueba usando una galga deslizante.

40

c) Intensidad del blanqueamiento por esfuerzo: es la intensidad residual de la zona de enrojecimiento inmediatamente después de una flexión de 90 °C (apreciación visual desde 0 hasta 5, con 0: no queda enrojecimiento, 5: intenso blanqueamiento), también denominada "intensidad SW".

Evaluación de la intensidad del blanqueamiento por esfuerzo:

45

Se atribuye una puntuación de 0 cuando no hay enrojecimiento residual; una nota de 5 cuando el blanqueamiento de la zona deformada es extremadamente pronunciado. El valor obtenido se entra manualmente en una hoja de resultados; se automatizan los cálculos de promedio. La determinación de estos parámetros es algo subjetiva y dependiente de un operario. Aunque los valores obtenidos son algo subjetivos, dan información esencial sobre el potencial de recuperación elástica del material.

50

Lo que es importante tener en cuenta es:

a. una intensidad de 0 es sorprendentemente baja (es decir, no es visible enrojecimiento)

b. una intensidad de hasta 1 es excelente,

c. una intensidad entre 1,1 y 1,5 es buena;

55

d. una intensidad entre 1,6 y 3 es aceptable;

e. una intensidad superior a 3 es insuficiente.

2. Descripción del material

60

Copolímero heterofásico de polipropileno (HECO):

El HECO usado en EI1 y EC1 en la presente invención es un copolímero de impacto heterofásico de propileno-etileno para la extrusión por colada y soplado de películas con MFR₂ (230 °C/2,16 kg) de 0,85 g/10 min, MFR de la matriz 1,1 g/10 min, una temperatura de fusión T_m de 166 °C, un contenido de etileno total del 8 % en peso. El HECO se caracteriza además por un contenido de XCS del 16,7 % en peso, una IV (XCS) de 2,9 dl/g y una densidad de 900 kg/cm³. El contenido de etileno de la fracción XCS es del 40,0 % en peso.

65

Polietileno bi- o multimodal (mPE):

5 El **mPE** usado en E11 en la presente invención es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) bimodal que es el Ejemplo E11 en el documento de patente EP3257895 A1 que tiene un contenido de 1-buteno del 0,3 % en moles, un contenido de 1-hexeno del 2,6 % en moles, densidad de 0,918 g/cm³ y una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) de 1,5 g/10 min.

10 RSI* a 190°C 4,71

nRSI [RSI/MFR₂] 3,71

cRSI [RSI*MFR₂*MWD] 22,13

15 El catalizador usado para producir **mPE** fue un catalizador de metalloceno con el complejo de metalloceno bis(1-metil-3-n-butil-ciclopentadienil)Zr(IV)Cl₂ (CAS N.º 151840-68-5) soportado sobre el vehículo Albemarle ActivCat®.

20 La polimerización se realizó en una planta Borstar® que comprendía un reactor de bucle de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa, por lo que la suspensión del reactor de prepolimerización se retiró intermitentemente y se dirigió al reactor de bucle, posteriormente la suspensión se retiró del reactor de bucle intermitentemente usando ramas de decantación y se dirigió a un recipiente de expansión súbita operado a una temperatura de 50 °C y una presión de 3 bares y de allí el polímero se dirigió al reactor de fase gaseosa (GPR).

25 La división de la producción (% en peso de bucle/% en peso de componentes de GPR) fue 42/58. La cantidad del producto de prepolimerización se calculó con respecto a la cantidad del producto de bucle.

3. Ejemplos

30 Las composiciones de polipropileno se prepararon mezclando en una prensa extrusora de doble husillo corrotativo ZSK18 de Coperion con una configuración de husillo típica y una temperatura del fundido en el intervalo de 200-220°C. Las hebras de fundido solidificaron en un baño de agua, seguido de peletización de hebras. El espécimen para E11 y EC1 se moldeó por inyección y se caracterizó. Las propiedades de los ejemplos se enumeran en la Tabla 1.

35 Tabla 1: Propiedades de las composiciones de polímero

	Unidad	E11	E12	E13	EC1	EC2	EC3
HECO	% en peso	93	85	75	100	90	90
mPE	% en peso	7	15	25	0	0	0
Modificador*	% en peso	0	0	0	0	10	10
MFR ₂	g/10 min	1,0	1,1	1,1	0,85	0,9	1,3
Módulo de flexión	MPa	1048	939	862	1105	1035	942
Charpy NIS/23 °C	kJ/m ²	58,5	66,4	77,5	34,7	54,0	58,7
Charpy NIS/-20 °C	kJ/m ²	3,70	3,7	5,8	3,7	4,3	4,5
Turbidez/1 mm	%	65	43	31	88	79	82
Claridad	%	90	95	96	77	83	80
Tc	°C	118	111	117	112	113	111
Tm1	°C	166	166	166	165	165	165
Tm2	°C	121	122	121	-	124	66
Hm1	J/g	72	64	56	92	82	83
Hm2	J/g	16	24	30	0	21	8
Ángulo de SW	°	49,5	45,1	27,7	36,7	38,5	40,5
Intensidad de SW	-	2	0	0	4	3	2
Intensidad de SW res. SW	-	3,12	0	0	3,56	3,6	2,5

* El modificador para EC2 fue FB2230, un polietileno lineal de baja densidad C2C4, comercialmente disponible de Borealis; MRF₂ (190 °C) 0,25 g/10 min; densidad 923 kg/m³
 El modificador para EC3 fue Engage 8400, un plastómero C2C8, comercialmente disponible de DOW, MRF₂ (190 °C) 30 g/10 min; densidad 870 kg/m³
 EC2 corresponde a E7 del documento de patente EP1510547

Los datos en la Tabla 1 muestran claramente que el ejemplo inventivo tiene buena resistencia al impacto, baja turbidez y reducido blanqueamiento por esfuerzo en comparación con el ejemplo comparativo. Los datos proporcionados muestran que el objetivo de la presente invención se satisface claramente.

40

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero que comprende

5 a) del 95,0 al 70,0 % en peso de un copolímero heterofásico de propileno (HECO) que comprende del 70,0 al 90,0 % en peso de una matriz de polipropileno (M) y del 10,0 al 30,0 % en peso de un copolímero elastomérico de propileno (EPC) dispersado en dicha matriz (M),

10 en donde el contenido de comonomero de etileno en la matriz (M) de polipropileno está en el intervalo del 0,0 - 10,0 % en peso y
en donde el copolímero heterofásico de propileno (HECO) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 20,0 g/10 min, y

15 b) del 5,0 al 30,0 % en peso de un polietileno bi- o multimodal (mPE) que es un terpolímero de etileno y dos comonomeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono y que se producen con un catalizador de metaloceno,

en donde el terpolímero de polietileno bi- o multimodal tiene

20 i. una MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) medida según ISO 1133 de 0,5 a 10,0 g/10 min,
ii. una MWD (Mw/Mn) de 2,0 a 7,0, y
iii. una densidad medida según ISO 1183 de 890 a 925 kg/m³,

25 y en donde el polietileno bi- o multimodal (mPE) comprende al menos un primer componente de polímero de etileno (A) que tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 10,0 g/10 min, y un segundo componente de polímero de etileno (B) que tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 190 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,2 a 1,0 g/10 min.

2. La composición de polímero según la reivindicación 1, en donde

30 i. la fracción soluble en xileno de la matriz (M) de polipropileno está en el intervalo del 1,0 % en peso al 3,0 % en peso, y/o
ii. la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medida según ISO 1133 de la matriz (M) de polipropileno está en el intervalo de 0,3 a 30,0 g/10 min.

3. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde

40 i. el contenido soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) determinado según ISO 16152 (25 °C) está en el intervalo del 10,0 al 30,0 % en peso, y/o
ii. la viscosidad intrínseca (IV) determinada según DIN ISO 1628/1 (en decalina a 135 °C) de la fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) está en el intervalo de 1,5 a 4,5 dl/g, y/o
iii. el contenido de comonomero de etileno de fracción soluble en frío en xileno (XCS) del copolímero heterofásico de propileno (HECO) está en el intervalo del 20,0 al 60,0 % en peso.

45 4. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de comonomero de etileno total basado en la cantidad de copolímero heterofásico de propileno (HECO) está en el intervalo de desde más del 3,0 hasta el 15,0 % en peso.

50 5. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno bi- o multimodal (mPE) tiene

i. un índice del espectro de relajación (RSI) (determinado como se define en la descripción en la parte experimental usando un barrido de frecuencia a 190 °C) entre 3,0 y 5,5 para el intervalo de densidad de 915 a < 920 kg/m³ (según ISO 1183) y entre 6,8 y 9,0 para el intervalo de densidad de 920 a 925 kg/m³ (según ISO 1183),
55 ii. un índice del espectro de relajación normalizado (nRSI) definido como RSI/MFR₂ en el intervalo de 3,0 a 10,0, y
iii. un índice del espectro de relajación calculado (cRSI) definido como RSI*MFR₂*MWD en el intervalo de 12,0 a 50.

60 6. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los dos comonomeros de alfa-olefina que tienen 4 a 10 átomos de carbono de dicho polietileno bi- o multimodal (mPE) son 1-buteno y 1-hexeno.

65 7. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno bi- o multimodal (mPE) es bi- o multimodal con respecto al tipo de comonomero y/o el contenido de comonomero (% en

moles) y en donde el comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (B).

- 5 8. La composición de polímero según la reivindicación 7, en donde el componente de polímero de etileno (A) tiene menor cantidad (% en moles) de comonomero que el componente de polímero de etileno (B), así la cantidad de comonomero en el componente de polímero de etileno (A) es desde el 0,05 hasta el 0,9 % en moles, mientras que la cantidad de comonomero en el componente de polímero de etileno (B) es desde el 1,0 hasta el 5,0 % en moles, más preferentemente desde el 1,2 hasta el 3,5 % en moles.
- 10 9. La composición de polímero según las reivindicaciones 7 u 8, en donde el comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonomero de alfa-olefina que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono de componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.
- 15 10. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno bi- o multimodal (mPE) es además bi- o multimodal con respecto a una diferencia en densidad entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B), por lo que la densidad de componente de polímero de etileno (A) es superior a la densidad del componente de polímero de etileno (B); estando la densidad del componente de polímero de etileno (A) en el intervalo de 930 a 950 kg/m³.
- 20 11. La composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polímero tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (2,16 kg, 230 °C) medida según ISO 1133 en el intervalo de 0,5 a 20,0 g/10 min.
- 25 12. Artículo que comprende una composición de polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Artículo según la reivindicación 12, en donde el artículo es un artículo moldeado.
14. Artículo según la reivindicación 12, en donde el artículo es una película.
- 30

Figura 1: Representación esquemática de la configuración experimental para la medición del blanqueamiento por esfuerzo

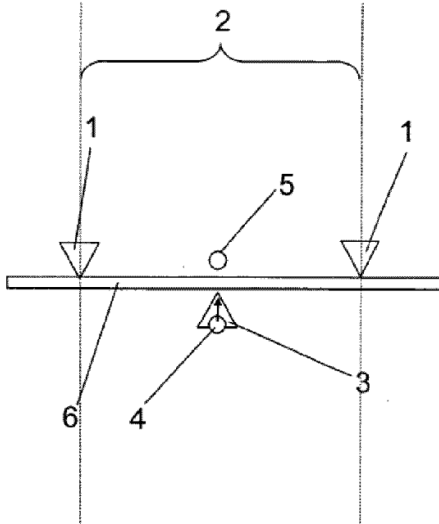


Figura 2: Diagrama esquemático de la función registrada durante el experimento de blanqueamiento por esfuerzo

