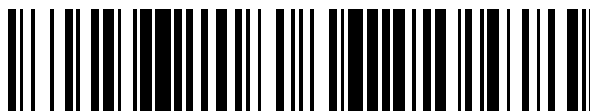


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 665**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2008.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

H01L 31/049 (2014.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2017** **PCT/EP2017/070171**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2018** **WO18029243**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2017** **E 17751082 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021** **EP 3497156**

54 Título: **Composición de polipropileno con actividad ignífuga**

30 Prioridad:

11.08.2016 EP 16183785

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

05.11.2021

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramer Straße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

AARNIO-WINTERHOF, MINNA;
SANDHOLZER, MARTINA y
BERNREITNER, KLAUS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 874 665 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno con actividad ignífuga

La presente invención versa sobre una composición polimérica con actividad ignífuga, sobre un uso de la composición polimérica para producir un artículo, sobre un artículo que comprende la composición polimérica, preferiblemente sobre un artículo que comprende un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica, preferiblemente sobre un artículo que es un módulo fotovoltaico que comprende al menos un elemento fotovoltaico y al menos un elemento de capa de la invención.

Técnica antecedente

A los productos manufacturados, tales como plásticos y textiles, se les añaden productos ignífugos (FR, por sus siglas en inglés) y acabados y revestimientos superficiales que inhiben, suprimen o retardan la producción de llamas para evitar la propagación del fuego. En muchas áreas de aplicación, la ignifugidad es un requisito o sería deseable, debido a las crecientes demandas.

Pueden usarse tipos de FR químicamente diferentes, dependiendo de los requisitos de la aplicación final. Como ejemplo de FR convencionales, pueden mencionarse, por ejemplo, minerales tales como el hidróxido de aluminio, compuestos organohalogenados y compuestos organofosforados.

Los FR pueden mezclarse con el material base (productos ignífugos aditivos) o se unen químicamente al material (productos ignífugos reactivos). Los productos ignífugos minerales son normalmente del tipo aditivo, mientras que los compuestos organohalogenados y organofosforados pueden ser tanto de tipo reactivo como de tipo aditivo.

En la actualidad hay un interés y unas demandas crecientes en diferentes campos técnicos, por ejemplo, en elementos de capa de diversos artículos finales —como elementos de capas en el campo continuamente creciente de la energía solar—, para que se proporcionen propiedades ignífugas a los artículos finales; por ejemplo, módulos fotovoltaicos (PV, por sus siglas en inglés).

Los módulos fotovoltaicos, también denominados módulos de células solares, producen electricidad a partir de la luz y son usados en diversos tipos de aplicaciones, como es bien sabido en la técnica. El tipo de módulo fotovoltaico puede variar. Los módulos tienen normalmente una estructura multicapa, es decir, varios elementos de capa diferentes que tienen diferentes funciones. Los elementos de capa del módulo fotovoltaico pueden variar con respecto a los materiales de las capas y a la estructura de las capas. El módulo fotovoltaico final puede ser rígido o flexible.

Los elementos de capa anteriormente ejemplificados pueden ser elementos monocapa o multicapa. Además, puede haber una o varias capas adhesivas entre las capas de un elemento o entre los diferentes elementos de una capa.

El elemento de capa de la lámina trasera puede contener una o varias capas que comprenden pigmento o material de carga. El elemento de capa de la lámina trasera funciona normalmente como un elemento de aislamiento. Sin embargo, también existen módulos fotovoltaicos con un elemento de capa de la lámina trasera conductor, dependiendo del tipo de módulo fotovoltaico.

Todos dichos términos tienen un significado bien conocido en la técnica.

En la actualidad, la industria se está alejando de los productos ignífugos que contienen halógenos debido a sus gases tóxicos de combustión. Por ejemplo, una amina monomérica N-alcoxi impedida, denominada NOR 116 (nº CAS 191680-81-6) es un estabilizador UV y también actúa como producto ignífugo. El inconveniente de este tipo de FR es que necesita combinarse con un agente sinérgico para alcanzar una ignifugidad efectiva, descrita, por ejemplo, por la clasificación VTM-0 según UL94 (estándar para pruebas de seguridad de inflamabilidad de materiales plásticos para piezas en dispositivos y aparatos).

El documento JP2014139001 A (TOYO METALLISING KK) describe una película de poliolefina ignífuga para una lámina trasera de un módulo PV, teniendo la película de poliolefina una estructura en tres capas —Capa A/Capa B/Capa C—, en la que la capa B tiene 1 ~ 3 % en peso del compuesto del tipo de amina impedida mencionada anteriormente combinado con 2 ~ 10 % en peso de un agente sinérgico que es un tipo de compuesto de éster de fosfato orgánico. La capa B puede contener opcionalmente partículas de compuestos inorgánicos, preferiblemente de partículas de dióxido de titanio de tipo rutilo, como se describe en la reivindicación 5, para blanquear y reflejar la luz. Los inconvenientes de esta clase de ésteres de fosfato orgánicos suelen ser una escasa resistencia a la humedad y al desgaste por la acción de los elementos, así como escasa estabilidad térmica.

El documento WO 2013135349, de Renolit, describe capas traseras a base de poliolefinas termoplásticas (TPO, por sus siglas en inglés) coextrudidas a base de polipropileno para módulos PV, concretamente capas a base de FPP y capas termorresistentes y barrera, en donde la capa de FPP puede comprender materiales de carga, como fibras de vidrio, para aportar resistencia a la tracción al material polimérico blando. Se afirma que, debido a la blandura relativa

de los materiales en capas, las tensiones en las células PV se reducen en comparación con una lámina trasera a base de PET. Se describen combinaciones ventajosas con encapsulantes a base de VLDPE.

Además, el polímero de polipropileno (PP) también puede limitar la elección de un producto ignífugo para composiciones poliméricas a base de PP. Concretamente, no es fácil hacer que el PP tenga una ignición espontánea, ya que es sumamente inflamable. Por lo tanto —por ejemplo en aplicaciones con películas y fibra—, se necesitaría un FR muy eficaz para permitir usar un bajo contenido (preferiblemente por debajo del 10 %) del FR para no sacrificar las propiedades del polímero ni/o la procesabilidad de la composición (se hace referencia a S. Zhang, A. R. Horrocks, A review of flame retardant polypropylene fibres, Prog. Polym. Sci 28 (2003) 1517-1538). En consecuencia, el MgOH_2 , por ejemplo, es una solución viable para capas de conductores y cables, pero no puede usarse con una carga de ~60 % en peso para una película o una fibra a base de PP.

Otra solución para el PP son los sistemas formadores de carbón vegetal (los denominados sistemas intumescentes), que muy a menudo combinan los efectos sinérgicos de la química del nitrógeno y el fósforo. El documento WO2014205802, de Dow, describe un producto ignífugo intumescente que no contiene halógenos, para una composición polimérica termoplástica para un módulo PV, que es un FR a base de APP (polifosfato amónico [por sus siglas en inglés] que, como se indica en la publicación, y según la interpretación común, es considerado orgánico). La carga del FR debe ser alta, al menos del 20 % en peso, para proporcionar el efecto intumescente. Sin embargo, las cargas de FR elevadas son poco deseables para, por ejemplo, aplicaciones de películas. Según la reivindicación 2, la composición comprende (A) un 10-80 % en peso de un polímero termoplástico, (B) un 10-55 % en peso de un elemento de refuerzo, (C) un 1-30 % en peso de un producto ignífugo intumescente que no contenga halógenos, (D) un 1-20 % en peso de un modificador de impacto, (E) un 0,001-0,5 % en peso de un agente de acoplamiento, y, opcionalmente, (F) uno o más aditivos. Este sistema intumescente se basa de forma sumamente favorable en la química del fósforo orgánico (descripción detallada en las páginas 10-11). El párrafo 0064 enumera numerosos elementos de refuerzo, prefiriéndose las fibras de vidrio (reivindicación 3).

Además, los FR mencionados anteriormente tienen a menudo el problema de que absorben agua (= tienen un comportamiento de captación elevada de agua) —por ejemplo, en condiciones de exterior— y pierden su comportamiento FR.

Además, muchos artículos finales de polímeros, como los elementos de capa a base de polímeros de los módulos PV, requieren que la composición polimérica tenga, además de actividad ignífuga, también buenas propiedades mecánicas. Por ejemplo, en el caso de elementos de capa poliméricos, la rigidez de la composición polimérica contribuye a la planitud/planaridad y la facilidad de manejo del elemento de capa durante la producción de dicho elemento y durante la producción de un artículo final del mismo, y también contribuye a la vida de uso final del artículo final resultante. Muchos artículos poliméricos, como los elementos poliméricos de capa de un módulo PV, requieren también una alta resistencia mecánica, baja contracción, buena estabilidad térmica en un intervalo de temperatura muy amplio (-40 - 120 °C) y comportamiento de baja dilatación térmica del polímero para cumplir exigentes requisitos en algunas áreas de aplicación, como, por ejemplo, los estándares de ensayos de ciclo térmico (TCT, por sus siglas en inglés) establecidos para los módulos fotovoltaicos.

A veces se usan materiales de carga para aumentar las propiedades mecánicas, como la rigidez. Sin embargo, cuando los materiales de carga se combinan con un FR —por ejemplo, un FR carente de halógenos—, pueden sacrificar la actividad ignífuga del FR. Los siguientes artículos dan ejemplos concretos de tales efectos antagónicos: 1) V. Butz, J. De Boysère, K. Mitchell, New Phosphorus based Flame retardants, SPE Antec Orlando 2015, documentos del congreso 887-890; 2) J. Zhang, M. Lewin, E. Pearce, M. Zammarano, J. W. Gilman, Flame retarding polyamide 6 with melamine cyanurate and layered silicates, Polym. Adv. Technol., (2008) DOI 10.1002/pat.1063. En consecuencia, sigue siendo un reto la solución de las limitaciones relativas a aplicaciones finales ignífugas a base de polipropileno. Además, por ejemplo, sigue desarrollándose de manera considerable la tecnología de los módulos fotovoltaicos y existe una necesidad continua de diferentes soluciones para que los materiales en capas satisfagan las diversas demandas, como la ignifugidad junto con propiedades mecánicas ventajosas en la técnica de los módulos fotovoltaicos.

Figuras

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un ejemplo de módulo fotovoltaico de la invención.

Descripción de la invención

En consecuencia, la presente invención va dirigida a una composición de polipropileno que comprende:

- (i) del 50 al 98 % en peso de un polímero de propileno (PP), que se selecciona entre uno o más copolímeros heterofásicos de propileno (iPP), que comprende un componente matricial de polipropileno y un componente elastomérico copolimérico de propileno que está disperso en dicha matriz de polipropileno,
- (ii) del 2 al 18 % en peso de un producto ignífugo que comprende un derivado inorgánico de fósforo,
- (iii) del 2 al 20 % en peso de un material de carga,

- (iv) del 0,3 al 4,5 % en peso de uno o varios aditivos distintos del producto ignífugo (ii), y
- (v) del 0 al 20 % en peso de un plastómero y
- (vi) del 0 al 20 % en peso de uno o varios polímeros adicionales distintos de (i) o (v); con respecto a la cantidad total (100 % en peso) de la composición de polipropileno.

La composición de polipropileno de la invención también es denominada en el presente documento, por ejemplo, "composición de PP", "composición" o "composición de la invención". El "(i) polímero de propileno (PP)" también es denominado en el presente documento "polímero de PP" o "polímero de PP (i)". El "(ii) producto ignífugo" también es denominado en el presente documento "FR" o "producto ignífugo (ii)".

Sorprendentemente, la composición de la invención que comprende el FR a base de fósforo inorgánico y material de carga proporciona propiedades mecánicas sumamente viables, a la vez que mantiene un excelente comportamiento ignífugo; por ejemplo, en términos de los requisitos del estándar UL94 (estándar para pruebas de seguridad de inflamabilidad de materiales plásticos para piezas en dispositivos y aparatos). Las propiedades mecánicas sumamente viables pueden expresarse, por ejemplo, como propiedades de tracción, módulo de flexión y, preferiblemente, también como temperatura de deformación por calor (HDT, por sus siglas en inglés), que indican, por ejemplo, una gran rigidez sin sacrificar la tenacidad ni la resistencia general del material polimérico. Realizaciones preferibles de la combinación reivindicada de polipropileno junto con el FR y material de carga de la invención hacen posible alcanzar incluso la clasificación VTM-0 de UL94 (requisito según el estándar UL94). Preferiblemente, la composición también tiene buena resistencia al desgaste por la acción de los elementos (especialmente una baja absorción de agua). Por lo tanto, la composición de la invención con el inesperado equilibrio de propiedades es sumamente adecuada para diferentes aplicaciones finales en las que se requiere o desea ignifugidad.

Por ejemplo, durante la exposición de la composición a base PP a la llama, se produce a menudo una mayor degradación del polímero de PP que normalmente causa goteo, por lo que las gotas arden, lo cual no se desea. Sin embargo, en el caso de la presente invención, cualquier gota formada por la degradación de la composición de la invención no arde, sino que se apaga por sí sola en segundos durante las igniciones 1ª y 2ª. La composición de PP de la invención también tiene, preferiblemente, una excelente capacidad de ignición espontánea, incluso durante momentos de ignición 3ª o posteriores (fuera del ámbito del estándar UL94).

Además, la composición de la invención tiene, preferiblemente, una excelente protección contra el agua (es decir, una baja tasa de transmisión del vapor de agua, también denominada comportamiento de baja absorción de agua). En consecuencia, el polímero de PP apenas absorbe agua alguna, y esta propiedad es muy importante en muchas aplicaciones finales, como en elemento(s) de capas de aplicaciones de módulos fotovoltaicos.

La composición polimérica puede comprender, opcionalmente, (vi) uno o varios polímeros adicionales distintos del polímero de PP (i) o del plastómero opcional (v).

El equilibrio de propiedades hace que la composición de la invención sea sumamente viable para diferentes artículos en diversas aplicaciones finales en las que se desea o se requiere ignifugidad junto con propiedades mecánicas muy ventajosas.

En consecuencia, la invención proporciona, además, el uso de la composición de polipropileno de la invención definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones para producir un artículo.

La invención va dirigida, además, a un artículo que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

El artículo preferido comprende un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

En la presente memoria, las definiciones "elemento de capa de la invención que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención" y "al menos una capa del elemento de capa de la invención que comprende la composición polimérica de la invención" son usadas de forma intercambiable en el presente documento para referirse a una o varias capas y/o al elemento de capa de la invención, como es evidente por el contexto.

En una realización, el artículo es un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones. Esta realización también es denominada en el presente documento "elemento de capa" o "elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica" de la invención.

Preferiblemente el elemento de capa es un elemento monocapa o multicapa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención.

En consecuencia, en caso de que elemento de capa sea un elemento monocapa, entonces la "al menos una" capa — es decir, el elemento monocapa — comprende la composición de la invención. En caso de un elemento multicapa, la

expresión "al menos una capa" de un elemento de capa significa que dicho elemento puede comprender dos o más capas, comprendiendo al menos una capa la composición polimérica de la invención. La otra capa o las otras capas pueden comprender uno o varios materiales diferentes o pueden comprender la composición polimérica de la invención. Es evidente que el material de las otras capas de un elemento multicapa puede variar y puede ser elegido por una persona experta dependiendo de la aplicación final deseada.

Además, en otra realización el artículo comprende uno o más elementos de capa, siendo al menos un elemento de capa el elemento de capa de la invención. El elemento de capa de la invención es adecuado para ser combinado con otros elementos de capa poliméricos, preferiblemente otros elementos de capa poliolefinicos. En consecuencia, el o los otros elementos de capas también pueden ser el o los elementos de capas de la invención o pueden estar basados, por ejemplo, en otro polímero a base de poliolefina (distinto del polímero de PP) que comprenda uno o más monómeros de etileno y/o alfaolefinas C3-C12.

Preferiblemente, dicha al menos una capa del elemento de capa del artículo de la invención comprende al menos un 70 % en peso, preferiblemente al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, preferiblemente del 90 al 100 % en peso de la composición polimérica de la invención, siendo preferible que conste de ella.

Además, el artículo es preferiblemente un módulo fotovoltaico que comprende al menos un elemento fotovoltaico y al menos un elemento de capa que es el elemento de capa de la invención que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica.

"Elemento fotovoltaico" significa que el elemento tiene actividad fotovoltaica. El elemento fotovoltaico puede ser, por ejemplo, un elemento de una o varias células fotovoltaicas, que tiene un significado muy conocido en la técnica. Un material a base de silicio —por ejemplo, silicio cristalino— es un ejemplo no limitante de materiales usados en una o más células fotovoltaicas. El material de silicio cristalino puede variar con respecto a la cristalinidad y al tamaño del cristal, como es bien sabido para una persona experta. Alternativamente, el elemento fotovoltaico puede ser una capa de sustrato sobre una superficie de la cual se sujeta una capa o depósito adicional con actividad fotovoltaica —por ejemplo, una capa de vidrio—, en donde se imprime en un lado del mismo un material de tinta con actividad fotovoltaica, o una capa de sustrato en un lado del cual se deposita con material con actividad fotovoltaica. Por ejemplo, en soluciones de película delgada muy conocidas de elementos fotovoltaicos, se imprime, por ejemplo, una tinta con actividad fotovoltaica en un lado de un sustrato, que es normalmente un sustrato de vidrio. En consecuencia, la al menos una capa de la invención también puede ser una capa en cualquier elemento de capa de un módulo fotovoltaico basado en una película delgada.

Lo más preferible es que el elemento fotovoltaico sea un elemento de una o varias células fotovoltaicas.

En el presente documento, "célula(s) fotovoltaica(s)" significa uno o varios elementos de capas de células fotovoltaicas, como se ha explicado anteriormente, junto con sus conectores.

Se prefiere que dicho al menos un elemento de capa del módulo fotovoltaico de la invención que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones, sea un elemento de capa de la lámina trasera.

En consecuencia, la invención proporciona, además, un elemento de capa de la lámina trasera de un módulo fotovoltaico que se selecciona entre

- un elemento monocapa de la lámina trasera que comprende la composición polimérica de la invención, o
- un elemento multicapa de la lámina trasera en donde al menos una capa comprende la composición polimérica de la invención;

según se define anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

La composición de la invención, el polímero de PP, el artículo, incluyendo la al menos una capa del elemento monocapa o multicapa, como el elemento de la lámina trasera de un módulo fotovoltaico, y el módulo fotovoltaico de la invención, se describen posteriormente y en las reivindicaciones con detalles adicionales, realizaciones preferidas, intervalos y propiedades, realizaciones preferidas, intervalos y propiedades que pueden estar en cualquier combinación o combinarse en cualquier orden.

Composición de polipropileno de la invención y componentes de la misma

Los componentes y las cantidades de la composición polimérica pueden escogerse para optimizar el equilibrio de propiedades deseado para una aplicación final, como resulta evidente para una persona experta. Por consiguiente, en una realización preferible de la invención, la composición de polipropileno comprende, preferiblemente consta de:

- (i) del 60 al 98, preferiblemente del 70 al 98 % en peso de un polímero de propileno (PP),
- (ii) del 3 al 15 % en peso de un producto ignífugo que comprende un derivado inorgánico de fósforo,

- (iii) del 3 al 15 % en peso de un material de carga,
- (iv) del 0,4 al 4 % en peso de uno o varios aditivos distintos del producto ignífugo (ii), y
- (v) del 0 al 18, preferiblemente del 0 al 15 % en peso de un plastómero, y
- (vi) del 0 al 15 % en peso de uno o varios polímeros adicionales distintos de (i) o (v);

5 con respecto a la cantidad total (100 % en peso) de la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

10 "Con respecto a la cantidad total (100 % en peso) de la composición polimérica de la invención" significa que las cantidades de los componentes presentes en la composición polimérica suman el 100 % en peso. El (i) polímero de propileno (PP) también puede ser una mezcla de dos o más componentes de polímero de PP (i).

El polímero de PP puede ser un homopolímero o copolímero de propileno. Además, el polímero de PP puede comprender uno o más componentes poliméricos de PP componentes que sean diferentes.

15 Preferiblemente, el polímero de PP es un copolímero de propileno. Más preferiblemente el polímero de PP (i) es un copolímero heterofásico de propileno (iPP) que comprende, preferiblemente consta de:

un componente matricial de polipropileno y
 20 un componente elastomérico copolimérico de propileno que está disperso en dicha matriz de polipropileno; o una mezcla de dos o más; por ejemplo, dos de tales copolímeros heterofásicos de propileno (iPP) que sean diferentes.

En el presente documento, al "copolímero heterofásico de propileno (iPP)" también se lo denomina "copolímero de PP".

25 En esta realización, la combinación de copolímero heterofásico de propileno (iPP) con el FR y el material de carga (iii) de la invención contribuye a un equilibrio de propiedades de la invención al contribuir, además, a propiedades mecánicas sumamente viables, como una gran rigidez, equilibrio de propiedades que es muy deseable en muchas aplicaciones finales relacionadas con el polipropileno, según se indica anterior o posteriormente. También de forma preferible, en esta realización, dicha composición polimérica de la invención contribuye a una o más, o preferiblemente a la totalidad, de las siguientes propiedades deseables: propiedad ventajosa de absorción de agua, gran estabilidad
 30 térmica y mecánica (expresada, por ejemplo, como HDT) tanto durante el laminado, si se precisa cuando se produce el artículo, como en la aplicación de uso final, y/o, también preferiblemente, un comportamiento muy ventajoso de contracción y estabilidad dimensional según indican las mediciones de CLTE.

35 Si se desea, el equilibrio de propiedades de la composición polimérica de la invención puede ser modificado adicionalmente con materiales más blandos, como plastómeros, o incluso con otro u otros componentes, incluyendo otros polímeros —como el polímero de PP— distintos del polímero de PP definido anterior, posteriormente o en las reivindicaciones.

40 En una realización preferible, el polímero de propileno (PP) es un copolímero heterofásico de propileno (iPP) que comprende un copolímero heterofásico de propileno (A) que comprende, preferiblemente consta de:

- un componente matricial de polipropileno (a1) y
- un componente elastomérico copolimérico de propileno (a2) que está disperso en dicha matriz de polipropileno (a1);

45 y en donde el copolímero heterofásico de propileno (A) tiene una temperatura de fusión (T_m , por sus siglas en inglés) (DSC) de al menos 145 °C, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación, y una temperatura de reblandecimiento Vicat (Vicat A) de al menos 90 °C (según ASTM D 1525, método A, 50 °C/h, 10 N).

En una realización el copolímero heterofásico de propileno (iPP) consta del copolímero heterofásico de propileno (A).

55 En otra realización el copolímero heterofásico de propileno (iPP) comprende el copolímero heterofásico de propileno (A) y uno o más —por ejemplo, uno— copolímeros heterofásicos de propileno (iPP) adicionales que son distintos del copolímero de PP (A).

En el presente documento, al copolímero heterofásico de propileno (iPP) y al copolímero heterofásico de propileno (A) se los denomina también "copolímero de PP" y "copolímero de PP (A)", respectivamente.

60 En el presente documento, al "componente matricial de polipropileno (a1)" se lo denomina también "componente matricial (a1)". En el presente documento, al "componente elastomérico copolimérico de propileno (a2)" se lo denomina también "componente elastomérico (a2)".

65 Generalmente, un "copolímero heterofásico de propileno" (tal como se usa en el presente documento en conexión con un copolímero de PP o, preferiblemente, con un copolímero de PP (A)) es un componente matricial (1) de copolímero

de propileno que comprende un homopolímero de propileno o copolímero aleatorio de propileno y un componente (2) de copolímero elastomérico de propileno con uno o más comonómeros de etileno y/o alfa olefinas C4-C8, en donde el componente (2) de copolímero elastomérico (amorfo) está (finamente) disperso en dicho polímero matricial (1) homopolimérico o copolimérico aleatorio de propileno.

5

Como es bien sabido, "comonómero" se refiere a unidades comonoméricas copolimerizables.

La fracción XCS del copolímero de PP (o, preferiblemente, del copolímero de PP (A)) es considerada en el presente documento el componente elastomérico (o, preferiblemente, el componente elastomérico (a2)), dado que la cantidad de la fracción XCS en el componente matricial es notablemente menor de forma convencional. Por ejemplo, en caso de que el componente matricial (o, preferiblemente, el componente matricial (a1)) sea un homopolímero de propileno, entonces la cantidad de la fracción soluble en frío en xileno (XCS, por sus siglas en inglés) (fracción amorfa) (% en peso) del copolímero heterofásico de propileno es entendida en esta solicitud también como la cantidad del componente elastomérico copolimérico de propileno presente en el copolímero de PP (o, preferiblemente, el copolímero de PP (A)).

15

El copolímero de propileno, preferiblemente el copolímero de PP, es preferiblemente un copolímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros de etileno y/o alfa olefinas C4-C8 como componente matricial y un componente de copolímero elastomérico de propileno con uno o más comonómero de etileno y/o de alfa olefinas C4-C8, en donde el componente de copolímero elastomérico (amorfo) está disperso en dicho polímero matricial homopolimérico o copolimérico aleatorio de propileno.

20

El contenido comonomérico total del copolímero de propileno, preferiblemente del copolímero de PP, es preferiblemente del 0,5 al 20, preferiblemente del 1,0 al 20 % en peso, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación. Preferiblemente el o los comonómeros se seleccionan entre comonómeros de etileno y/o alfa olefinas C4-C8, más preferiblemente de etileno.

25

Preferiblemente, el componente matricial de polipropileno del copolímero de PP es un homopolímero de propileno.

La temperatura de fusión, T_m , del copolímero de PP (A) es preferiblemente de 158 a 170, preferiblemente de 160 a 170 °C, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación.

30

La temperatura de reblandecimiento Vicat (Vicat A) del copolímero de PP (A) es preferiblemente de al menos 100 °C, preferiblemente de 130 a 200 °C, más preferiblemente de 130 a 160 °C.

35

Preferiblemente, la matriz de polipropileno (a1) del copolímero de PP (A) es un homopolímero de propileno.

Aún más preferiblemente, el copolímero heterofásico de propileno (A) tiene una o más, en cualquier orden, preferiblemente la totalidad, de las siguientes propiedades adicionales:

40

- un MFR_2 de 0,2 a 20, preferiblemente de 0,2 a 15,0, preferiblemente de 0,5 a 10 g/10 min cuando se mide según la norma ISO 1133 (a 230 °C y 2,16 kg de carga),
- una fracción soluble en frío en xileno (XCS) en una cantidad de 3 a 30, preferiblemente del 5 al 25 % en peso, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación,
- un contenido comonomérico del 0,5 al 20, preferiblemente del 1,0 al 20 % en peso, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación, seleccionándose preferiblemente el o los comonómeros entre comonómeros de etileno y/o alfa olefinas C4-C8, más preferiblemente de etileno,
- un módulo de flexión de al menos 900, preferiblemente de 950 a 3000, preferiblemente de 1000 a 2400 MPa, cuando se mide según la norma ISO178 según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación, y/o
- una densidad de 900 a 910 kg/m³, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación.

45

50

La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado inorgánico de fósforo del producto ignífugo (ii) es preferiblemente un derivado inorgánico de ácido fosfínico, preferiblemente una sal inorgánica de ácido fosfínico, preferiblemente una sal metálica de ácido fosfínico, preferiblemente una sal de aluminio de ácido fosfínico (también denominada hipofosfito de aluminio).

55

Según una realización preferible, el derivado inorgánico de fósforo es una sal de aluminio de ácido fosfínico que tiene un número CAS de 7784-22-7.

60

Preferiblemente, FC adecuados a base de fósforo inorgánico están disponibles comercialmente. Un ejemplo muy adecuado de FR comercial es el producto ignífugo vendido con el nombre comercial Phoslite B404A(F), producido y suministrado por ITALMATCH CHEMICALS S.p.A.

65

En consecuencia, la cantidad de producto ignífugo (ii) (=FR) significa en el presente documento la cantidad (% en peso, con respecto a la composición de PP) del producto ignífugo (ii) suministrada por el productor del mismo. Por consiguiente, el FR puede contener componentes adicionales en cantidades menores, como aditivos, agentes ignífugos sinérgicos y/o un medio portador. Por ello, ha de entenderse que tales componentes adicionales se calculan con respecto a la cantidad del FR.

Así, el producto ignífugo (ii) puede comprender, además, un compuesto denominado sinérgico que potencia adicionalmente las propiedades ignífugas. Ejemplos de tales agentes ignífugos sinérgicos se basan en la química del fósforo orgánico, como los fosfinatos orgánicos.

Más preferiblemente el FR de la invención comprende al menos un 60, preferiblemente al menos del 70 al 99, más preferiblemente al menos del 75 al 99, preferiblemente del 80 al 99, más preferiblemente al menos del 85 al 99 % en peso del derivado inorgánico de fósforo.

Se prefiere que el FR de la presente invención carezca de polifosfato amónico y de agente ignífugo sinérgico adicional; preferiblemente, el FR de la presente invención carece de polifosfato amónico. Es decir, el FR no comprende nada de polifosfato amónico ni de agente ignífugo sinérgico adicional; preferiblemente, el FR de la presente invención no comprende polifosfato amónico.

El material de carga (iii) es preferiblemente un material inorgánico de carga. La granulometría y/o la relación de aspecto del material de carga (iii) pueden variar, como es bien conocido por una persona experta. El material de carga (iii) puede ser, por ejemplo, convencional y estar disponible comercialmente. Preferiblemente, el material de carga (iii) se selecciona entre uno o más de wolastonita, talco o fibra de vidrio. Tales productos de materiales de carga son productos comerciales con granulometría y/o relación de aspecto variables y pueden ser elegidos por una persona experta dependiendo del artículo final deseado y de la aplicación final.

Wolastonita tiene un significado muy conocido y es un mineral a base de silicato de calcio (CaSiO_3). Preferiblemente, la wolastonita tiene una relación de aspecto de 13:1 a 4:1. Preferiblemente, la wolastonita tiene una granulometría media D50 de 15 a 5 μm . Tales productos de wolastonita están disponibles comercialmente y son suministrados, por ejemplo, por Vanderbilt Chemicals, Nordkalk, Fibertec Inc.

Talco tiene un significado muy conocido. Preferiblemente, el talco tiene una granulometría media D50 de 0,8 a 5 μm . También preferiblemente, la granulometría D98 del talco es inferior a 40 μm . Granulometría D98 significa que un máximo del 2 % del material de carga tiene un tamaño mayor que este valor. Tales productos de talco están disponibles comercialmente y son suministrados, por ejemplo, por IMI Fabi S.p.A., Imerys talc, Mondo Minerals.

Fibra de vidrio tiene un significado muy conocido. Las fibras de vidrio se cortan preferiblemente a un diámetro de 10 a 13 μm . También preferiblemente, las fibras de vidrio tienen una longitud de fibra de 4 a 4,5 mm. La fibra de vidrio se selecciona con un apresto adecuado para los materiales de polipropileno, y según la pericia de una persona experta. Proveedores de fibras de vidrio son, por ejemplo, Taiwan Glass, Nippon Electric Glass, Johns Manville, Owens Corning.

Las propiedades preferibles anteriores para materiales de carga de la invención preferibles aportan adicionalmente a la composición polimérica una dispersión muy buena del material de carga. La buena dispersión aporta a la aplicación final, por ejemplo, buen rendimiento mecánico y un buen aspecto visual, si se desea. Por ejemplo, en aplicaciones de módulos PV, son muy ventajosos el buen rendimiento mecánico y preferiblemente también el buen aspecto visual.

Preferiblemente, el material de carga (iii) se selecciona entre wolastonita o talco. La wolastonita y el talco pueden proporcionar a la composición polimérica una dispersión muy ventajosa.

Preferiblemente, el material de carga (iii) es distinto de lo que se denomina pigmento, que tiene un significado muy conocido en la técnica; preferiblemente, es distinto del pigmento de dióxido de titanio (TiO_2).

En una realización de la composición polimérica de la invención, no hay plastómero (v) alguno presente en la composición polimérica. Es decir, la cantidad de plastómero es 0 % en peso.

En otra realización de la invención, el plastómero (v) está presente.

Preferiblemente, la composición polimérica comprende un plastómero (v).

Por ello, preferiblemente, la composición de polipropileno de la invención comprende:

- (i) del 50 al 98, preferiblemente del 70 al 98 % en peso de un polímero de propileno (PP),
- (ii) del 2 al 18, más preferiblemente del 3 al 15 % en peso de un producto ignífugo que comprende un derivado inorgánico de fósforo,
- (iii) del 2 al 20, preferiblemente del 3 al 15 % en peso de un material de carga,

(iv) del 0,3 al 4,5, más preferiblemente del 0,4 al 4 % en peso de uno o varios aditivos distintos del producto ignífugo (ii),
(v) del 3 al 20, preferiblemente del 3 al 18, más preferiblemente del 4 al 15, más preferiblemente del 4 al 12 % en peso de un plastómero, y
5 (vi) del 0 al 20, preferiblemente del 0 al 15 % en peso de uno o varios polímeros adicionales distintos de (i) o (v); con respecto a la cantidad total (100 % en peso) de la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

El plastómero (v) opcional y preferible es preferiblemente un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C3 a C10. Preferiblemente, el plastómero (v) tiene una o la totalidad, preferiblemente la totalidad, de las siguientes propiedades

- una densidad de 860 a 915, preferiblemente de 860 a 910 kg/m³,
- un MFR₂ de 0,1 a 50, preferiblemente de 0,2 a 40 (190 °C, 2,16 kg), y/o
- 15 - el comonómero de alfa-olefina es octeno.

El plastómero (v) opcional se produce preferiblemente usando un catalizador de metalloceno, término que tiene un significado muy conocido en la técnica anterior. Los plastómeros (v) adecuados están disponibles comercialmente; por ejemplo, productos de plastómeros con el nombre comercial QUEO™, suministrados por Borealis, o Engage™, suministrado por ExxonMobil, Lucene suministrado por LG, o Tafmer suministrado por Mitsui. Entonces, si está presente, la cantidad del plastómero (v) opcional es menor que la cantidad de polímero PP (i).

El o los polímeros (vi) opcionales adicionales pueden ser, por ejemplo, un polímero funcionalizado (por ejemplo, un polímero que se funcionaliza mediante injerto). Por ejemplo se pueden injertar en una poliolefina grupos funcionales polares, como el anhídrido maleico (MAH, por sus siglas en inglés), para formar polímeros funcionales de los mismos. Entonces, si están presentes, la cantidad de los polímeros (vi) opcionales adicionales (distintos de (i) y (v)) es menor que la cantidad de polímero de PP (i). En el presente documento, el polímero de PP de la invención definido anterior, posteriormente o en las reivindicaciones, carece de unidades funcionales injertadas. Es decir, la expresión polímero de PP (i) de la invención excluye el polímero de PP injertado con grupos funcionales.

Si están presentes tanto el plastómero (v) opcional como uno o varios polímeros (vi) adicionales, entonces la cantidad de polímero de PP (i) es mayor que la cantidad combinada del plastómero (v) y de los uno o varios polímeros (vi) adicionales.

En una realización de la composición, y preferiblemente, el o los polímeros (vi) adicionales, si están presentes, son distintos del polímero de poliamida. Es decir, en la composición polimérica no hay presente ningún polímero de poliamida.

En una realización de la composición, en la composición polimérica no hay presentes polímeros (vi) opcionales. Es decir, la cantidad de los polímeros (vi) adicionales en la composición polimérica es 0 % en peso.

En una realización de la composición, hay presentes uno o varios polímeros (vi) adicionales en la composición polimérica. En tal caso, la composición polimérica (100 % en peso) comprende preferiblemente del 3 al 20, preferiblemente del 3 al 18, más preferiblemente del 4 al 15 % en peso de uno o varios polímeros (vi) adicionales.

La composición de la invención comprende también aditivos (iv) distintos del producto ignífugo (ii) y del material de carga (iii). Tales aditivos (iv) son preferiblemente adecuados, por ejemplo, para aplicaciones de películas o de módulos fotovoltaicos, incluyendo, sin limitación, antioxidantes, fotoestabilizadores UV, agentes nucleantes, clarificantes, abrillantadores, captadores de ácidos, así como agentes deslizantes, etc. Dichos aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

Cada aditivo (iv) se puede usar, por ejemplo, en cantidades convencionales.

Cualquier polímero portador opcional de producto ignífugo (ii), material de carga (iii) y/o aditivo(s) (iv) —por ejemplo, los lotes matrices de los componentes (ii), (iii) o (iv), respectivamente, junto con el polímero portador— se calcula con respecto a la cantidad del respectivo componente (ii), (iii) o (iv), con respecto a la cantidad (100 %) de la composición de la invención.

La composición de polipropileno de la invención preferiblemente tiene un MFR₂ de 1,0 a 25,0, preferiblemente de 2,0 a 20, preferiblemente de 3 a 15 g/10 min, cuando se mide según la norma ISO 1133 (a 230 °C con 2,16 kg de carga) según se define posteriormente bajo Métodos de determinación. La composición de polipropileno tiene, más preferiblemente, un MFR₂ de 3 a 10 g/10 min.

La composición de polipropileno de la invención tiene preferiblemente un contenido soluble en frío en xileno (XCS) en una cantidad del 5 al 40, preferiblemente del 5 al 35 %, cuando se mide según se define posteriormente bajo Métodos

de determinación. El XCS de la composición de polipropileno se encuentra, más preferiblemente, entre el 10 y el 40, preferiblemente entre el 15 y el 30 %.

5 La composición de polipropileno de la invención preferiblemente tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat (Vicat A) de 100 a 200, más preferiblemente de 110 a 175 °C, cuando se mide según se define posteriormente bajo Métodos de determinación. La Vicat A de la composición de polipropileno se encuentra, más preferiblemente, entre 120 y 160 °C.

10 La composición de polipropileno de la invención preferiblemente tiene un módulo de elasticidad a la tracción de al menos 800, preferiblemente de 800 a 3000, preferiblemente de 900 a 2500 MPa, cuando se mide en la dirección de la máquina (MD, por sus siglas en inglés) a partir de una muestra de película monocapa fundida de 200 µm según se define posteriormente bajo Métodos de determinación. Dicho módulo de elasticidad a la tracción de la composición de polipropileno se encuentra preferiblemente entre 900 y 2300 MPa.

15 La composición polimérica de la invención preferiblemente tiene una resistencia a la tracción de 20 a 40, preferiblemente de 23 a 37, preferiblemente de 26 a 33 MPa, cuando se mide en la dirección de la máquina (MD) a partir de una muestra de película monocapa fundida de 200 µm según se define posteriormente bajo Métodos de determinación.

20 La composición polimérica de la invención preferiblemente tiene un módulo de flexión de 1100 a 3000, preferiblemente de 1300 a 2800, preferiblemente de 1500 a 2500 MPa, cuando se mide a partir de una muestra moldeada por inyección según se define posteriormente bajo Métodos de determinación.

25 La composición polimérica de la invención preferiblemente tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE, por sus siglas en inglés) de 100 µm/m/°C o menor, preferiblemente de 40 a 95, preferiblemente de 45 a 90, preferiblemente de 50 a 80, µm/m/°C cuando se mide en la dirección de la máquina (MD) a partir de una muestra moldeada por inyección en un intervalo de temperaturas de - 30 °C a + 80 °C y a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min según se define posteriormente bajo Métodos de determinación.

30 La composición polimérica de la invención preferiblemente tiene una temperatura de deformación por calor (HDT) de 75 °C o más, preferiblemente de 75 a 150, preferiblemente de 80 a 140, preferiblemente de 85 a 135 °C, cuando se mide según se define posteriormente bajo Métodos de determinación.

35 El polímero de PP puede ser de calidad disponible comercialmente o puede ser producido, por ejemplo, por procesos convencionales de polimerización y condiciones de proceso usando, por ejemplo, el sistema catalizador convencional conocido en la bibliografía.

40 Un proceso viable de polimerización que incluye las condiciones y el sistema catalizador es descrito en general posteriormente para el copolímero de PP, es decir, para el copolímero heterofásico de propileno (iPP), y, naturalmente, también se aplica para el copolímero heterofásico de propileno (A) preferible de la composición de polipropileno. Es evidente que la descripción posterior puede ser aplicada también a un homopolímero o a un copolímero aleatorio de polipropileno, por lo que dichos polímeros pueden ser polimerizados, por ejemplo, en un reactor opcional de prepolimerización después del primer reactor (preferiblemente un reactor de bucle) y luego un segundo reactor (preferiblemente un primer reactor de fase gaseosa) usando preferiblemente las condiciones descritas a continuación.

45 El componente matricial de polipropileno del copolímero de PP puede ser un copolímero aleatorio o un homopolímero de propileno unimodales o multimodales, teniendo ambos un significado bien conocido. En el presente documento, copolímero aleatorio u homopolímero de propileno multimodal significa que tiene al menos dos fracciones de polímero que son distintas; por ejemplo, con una o dos de las siguientes propiedades: 1) peso molecular promedio en peso o 2) MFR. En el caso de un copolímero aleatorio de propileno como componente matricial, el copolímero también puede ser con respecto un 3) contenido comonomérico, opcionalmente en combinación con cualquiera o ambas de las anteriores diferencias 1) y 2).

50 El componente matricial del copolímero de PP puede ser un homopolímero o copolímero aleatorio de propileno. Se prefiere que el componente matricial del copolímero de PP sea un homopolímero de propileno.

Por consiguiente, se prefiere que todos los comonomeros definidos anteriormente que estén presentes en el copolímero de PP se originen a partir del componente elastomérico copolimérico de propileno.

60 Se prefiere que el copolímero de PP conste del componente matricial y del componente elastomérico. El copolímero de PP puede comprender opcionalmente una fracción prepolimérica, como es bien sabido en la técnica de los polímeros. En tal caso, la cantidad del prepolímero se calcula con respecto a la cantidad del componente matricial.

65 Como se ha dicho, el copolímero de iPP puede ser de calidad disponible comercialmente o puede ser producido, por ejemplo, por procesos convencionales de polimerización.

En cuanto a la polimerización del copolímero heterofásico de propileno, los componentes individuales (componentes matricial y elastomérico) del copolímero de PP pueden ser producidos por separado y mezclados mecánicamente mediante mezclado en una mezcladora o extrusora. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de PP que comprende el componente matricial y el componente elastomérico sea producido en un proceso secuencial, usando reactores en una configuración en serie y que operen en condiciones de reacción diferentes. En consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico puede tener su propia distribución de pesos moleculares, su propio MFR y/o su propia distribución de contenido comonomérico.

El copolímero de PP según esta invención es producido preferiblemente en un proceso de polimerización secuencial —es decir, un proceso multietapa— conocido en la técnica, en donde el componente matricial es producido al menos en un reactor de lechada, preferiblemente al menos en un reactor de lechada y, opcional y preferiblemente, en un reactor posterior de fase gaseosa, y subsiguientemente el componente elastomérico es producido en al menos un —es decir, uno o dos— reactor de fase gaseosa (GPR, por sus siglas en inglés), preferiblemente en un GPR.

En consecuencia, se prefiere que el copolímero de PP se produzca en un proceso de polimerización secuencial comprende las etapas de:

- (a) polimerizar propileno y, opcionalmente, al menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C12, teniendo preferiblemente propileno como único monómero, en presencia de un catalizador en un primer reactor (R1),
- (b) transferir a un segundo reactor (R2) la mezcla de reacción de la fracción del primer polipropileno polimerizado, preferiblemente homopolímero de propileno, junto con el catalizador,
- (c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho primer polímero de polipropileno, propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C12, teniendo preferiblemente propileno como único monómero, obteniendo con ello la segunda fracción de polipropileno, siendo preferiblemente dicha segunda fracción de polipropileno un segundo homopolímero de propileno, por lo que dicha primer fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el componente matricial del copolímero de PP,
- (d) transferir a un tercer reactor (R3) la mezcla de reacción del componente matricial polimerizado de la etapa (c),
- (e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del componente matricial obtenido en la etapa (c), propileno y al menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C12, obteniendo con ello el componente elastomérico del copolímero de PP, por lo que el componente elastomérico copolimérico de propileno se dispersa en dicho componente matricial.

Opcionalmente, el componente elastomérico del copolímero de PP puede ser producido en dos reactores, por lo que, tras la anterior etapa (e), viene:

- (f) transferir a un cuarto reactor (R4) el producto de PP de la etapa (e) en la cual la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico se dispersa, y
- (g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (e) propileno y al menos un etileno y/o una α -olefina C4 a C12, obteniendo con ello la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico, con lo cual el componente matricial de la etapa (c) disperso en la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico y en la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico forman el copolímero de PP.

Preferiblemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3) se eliminan los monómeros.

La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de PP se produce en al menos dos —como tres— reactores conectados en serie. En consecuencia, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferiblemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y opcionalmente un cuarto reactor (R4). La expresión "reactor de polimerización" indicará una de las etapas de polimerización principales. Así, en caso de que el proceso conste de cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que todo el proceso comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "constar de" es solo una formulación de cierre en vista de los reactores de polimerización principales.

Cualquier fracción prepolimérica se contabiliza en la cantidad de la primera fracción de polipropileno.

El primer reactor (R1) es, preferiblemente, un reactor de lechada (SR, por sus siglas en inglés) y puede ser cualquier reactor continuo o simple de tanque agitado por lotes o reactor de bucle que opere en un flujo continuo o en una lechada. De flujo continuo significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos un 60 % (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de lechada (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (de flujo continuo) (LR, por sus siglas en inglés).

El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) opcional son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor mezclado mecánicamente o de lecho fluido. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/seg. Se aprecia, así, que el reactor de fase gaseosa es un

reactor de tipo lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

Por ello, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de lechada (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) opcional son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el presente proceso se usan al menos tres reactores —concretamente, un reactor de lechada (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) opcional— conectados en serie. En el caso de una etapa de prepolimerización, se sitúa un reactor de prepolimerización antes del reactor de lechada (SR).

Un proceso preferible de múltiples etapas es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (denominado tecnología BORSTAR®), descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Un proceso adecuado adicional de lechada-fase gaseosa es el proceso Spheripol® de LyondellBasell.

Preferiblemente, en el presente proceso para producir el copolímero de PP definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de lechada (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser como sigue:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 68 y 95 °C,
- la presión se encuentra en el intervalo de 2 MPa a 8 MPa, preferiblemente entre 4 MPa y 7 MPa,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, se transfiere la mezcla de reacción de la etapa (a) al segundo reactor (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), siendo las condiciones de la etapa (c) preferiblemente como sigue:

- la temperatura se encuentra en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión se encuentra en el intervalo de 500 kPa a 5 MPa, preferiblemente entre 1,5 MPa y 3,5 MPa,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

La condición en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) opcional es similar a la del segundo reactor (R2) (= primer reactor de fase gaseosa (GPR-1)).

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas del reactor.

En una realización del proceso para la producción del componente matricial del copolímero de PP, el tiempo de residencia en el reactor de flujo continuo —por ejemplo, en bucle— se encuentra en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas —por ejemplo, de 0,15 a 1,5 horas— y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa se encontrará generalmente entre 0,2 y 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

Si se desea, la polimerización puede ser efectuada de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), —es decir, en el reactor de lechada (SR)—, como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

Preferiblemente el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, descrito en detalle posteriormente, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como una polimerización de lechada en flujo continuo en propileno líquido; es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad menor de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en la misma.

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

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en la fase líquida. Así, la presión puede estar entre 2 y 10 MPa, por ejemplo de 3 a 7 MPa.

Los componentes catalizadores son introducidos todos, preferiblemente, en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden ser suministrados por separado, es posible que se introduzca solamente una parte del cocatalizador a la etapa de prepolimerización y que la parte restante se introduzca a las etapas de polimerización subsiguientes.

También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador a la etapa de prepolimerización que se obtenga en

la misma una reacción de polimerización suficiente.

También es posible añadir otros componentes a la etapa de prepolimerización. Así, como es sabido en la técnica, puede añadirse hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero. Además, puede usarse un aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción se encuentran en el ámbito de la pericia de la persona experta.

Una vez se ha retirado el copolímero de PP de la última etapa de polimerización, se somete preferiblemente a las etapas del proceso de eliminación de los hidrocarburos residuales del polímero. Tales procesos son muy conocidos en la técnica y pueden incluir etapas de reducción de presión, etapas de purga, etapas de eliminación, etapas de extracción, etc. También son posibles combinaciones de diferentes etapas. Después de la eliminación de los hidrocarburos residuales, el copolímero de PP se mezcla preferiblemente con aditivos, como es bien sabido en la técnica. Tales aditivos son descritos a continuación debajo de la composición polimérica de la invención. A continuación, las partículas de polímero se extruden en gránulos como se conoce en la técnica. Preferiblemente se utiliza extrusora de doble husillo corrotativo para la etapa de extrusión. Tales extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Coperion (Werner & Pfleiderer) y Japan Steel Works.

El copolímero de PP de la invención se produce preferiblemente por polimerización usando cualquier tipo de Ziegler-Natta adecuado. El catalizador típico de tipo Ziegler-Natta adecuado es un componente catalizador Ziegler-Natta sólido estereoespecífico de alto rendimiento que comprende como componentes esenciales Mg, Ti y Cl. Además del catalizador sólido, en un proceso de polimerización normalmente se usan uno o varios cocatalizadores, así como uno o varios donadores externos.

Los componentes del catalizador pueden estar apoyados sobre un soporte particulado, tal como un óxido inorgánico, como sílice o alúmina, o, habitualmente, el haluro de magnesio puede formar el soporte sólido. También es posible que los componentes catalizadores no estén apoyados en un soporte externo, sino que el catalizador se prepare mediante el método de solidificación de emulsiones o mediante el método de precipitación. Alternativamente, el copolímero de PP de la invención se puede producir usando un sistema catalizador modificado descrito a continuación.

Más preferiblemente, se usa un compuesto de vinilo de fórmula (I) para la modificación del catalizador:



en donde R1 y R2 forman conjuntamente un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, que opcionalmente contiene sustituyentes, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, por lo que, en caso de que R1 y R2 formen un anillo aromático, el átomo de hidrógeno del resto -CHR1R2 no está presente.

Más preferiblemente, el compuesto de vinilo (I) se selecciona entre: cicloalcano vinílico, preferiblemente ciclohexano vinílico (VCH, por sus siglas en inglés), ciclopentano vinílico, polímero 3-metil-1-butenos y polímero vinil-2-metil ciclohexano. Lo más preferible es que el compuesto de vinilo (I) sea polímero ciclohexano vinílico (VCH).

Habitualmente, el catalizador sólido también comprende un donador de electrones (donador interno de electrones) y opcionalmente aluminio. Donadores internos adecuados de electrones son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos o de ácidos dicarboxílicos, como ftalatos, maleatos, benzoatos, citraconatos y succinatos, 1,3-diéteres o compuestos de sílice que contienen oxígeno o nitrógeno. Además, pueden usarse mezclas de donadores.

El cocatalizador normalmente comprende un compuesto alquílico de aluminio. El compuesto alquílico de aluminio es preferiblemente aluminio trialquílico, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, también puede ser un haluro de alquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio.

Los donadores externos adecuados de electrones usados en polimerización son muy conocidos en la técnica e incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. En la técnica se conocen donadores externos de tipo silano, que son normalmente compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR₂, que tienen sílice como átomo central, y siendo R un alquilo, un alquienilo, un arilo, un arilalquilo o un cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono.

Entre otros, se muestran ejemplos de catalizadores adecuados y compuestos en catalizadores en los documentos WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842, WO 03/000756, WO 03/000757, WO 03/000754, WO 03/000755, WO 2004/029112, EP 2610271, WO 2012/007430, WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4560671, US 5539067, US5618771, EP45975, EP45976, EP45977, WO 95/32994, US 4107414, US 4186107, US 4226963, US 4347160, US 4472524, US 4522930, US 4530912, US 4532313, US 4657882, US 4581342, US 4657882.

El copolímero de PP obtenido es mezclado entonces, de una manera conocida, junto con el producto ignífugo (ii), el material de carga (iii), el o los aditivos (iv), el plastómero (v) opcional y con uno o varios polímeros (vi) adicionales opcionales. La mezcla puede ser efectuada en una extrusora convencional —por ejemplo como se ha descrito anteriormente—, y la mezcla obtenida en fundido es producida formando un artículo o, preferiblemente, granulada antes de ser usada para la aplicación final. Parte o la totalidad de los aditivos o los componentes opcionales puede ser añadida durante la etapa de mezclado.

Aplicaciones finales de la composición polimérica

La invención va dirigida, además, a un uso de la composición polimérica definida anterior o posteriormente para producir un artículo.

La invención va dirigida, además, a un artículo que comprende la composición polimérica.

El artículo preferiblemente comprende un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

El elemento de capa puede ser un elemento monocapa o multicapa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención. Un elemento monocapa se puede producir por extrusión; por ejemplo, una extrusión de película fundida o de película soplada. Se pueden producir capas de un elemento multicapa por extrusión; por ejemplo, por coextrusión, por laminación o mediante una combinación de extrusión y laminación. Los procesos de extrusión y laminación son muy conocidos en la técnica. Además, el artículo puede comprender un elemento de capa o dos o más elementos de capa. En el caso de dos o más elementos de capa, al menos uno de los elementos de capa comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

En una realización, el artículo es un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

Preferiblemente, dicha al menos una capa del elemento de capas del artículo de la invención comprende al menos un 70 % en peso, preferiblemente al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, preferiblemente del 90 al 100 % en peso, preferiblemente consta de la composición polimérica de la invención. Preferiblemente, el elemento monocapa del artículo de la invención comprende al menos un 70 % en peso, preferiblemente al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, preferiblemente del 90 al 100 % en peso, preferiblemente consta de la composición polimérica de la invención.

También preferiblemente, el elemento multicapa del artículo de la invención comprende al menos un 35, preferiblemente al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 60 % en peso, preferiblemente al menos del 60 al 90 % en peso, preferiblemente al menos del 60 al 95 % en peso, preferiblemente al menos del 70 al 95 % en peso, de la composición polimérica de la invención.

En esta realización, el elemento de capa del artículo es preferiblemente una película para diversas aplicaciones finales; por ejemplo, sin limitación, para aplicaciones de envasado. En esta invención, el término "película" abarca también estructuras de planchas más gruesas; por ejemplo, para el termoformado.

En esta realización el elemento de capa de un artículo de la invención es preferiblemente una película que se selecciona entre

- una película monocapa que comprende la composición polimérica de la invención, o
- una película multicapa en donde al menos una capa comprende la composición polimérica de la invención definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

En una realización preferible, el artículo comprende uno o más elementos de capa; preferiblemente, el artículo es un módulo fotovoltaico que comprende uno o más elementos de capa, en donde al menos un elemento de capa se selecciona entre

- un elemento monocapa que comprende la composición polimérica de la invención, o
- un elemento multicapa en donde al menos una capa comprende la composición polimérica de la invención definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

El grosor del elemento de capa y, en el caso de un elemento multicapa, el grosor de las capas individuales individual del elemento pueden variar dependiendo de la aplicación final, como resulta evidente para una persona experta. Como ejemplo únicamente, el grosor del elemento de capa de la invención puede estar, por ejemplo, entre 0,02 y 5 mm, preferiblemente entre 0,05 y 3 mm. Además, como ejemplo únicamente, el grosor de la al menos una capa del elemento de capa puede estar entre 5,0 y 400 μm .

En una realización preferida, el artículo es un módulo fotovoltaico que comprende un elemento de capa de la invención, en donde el elemento de capa se selecciona entre

- 5 - un elemento monocapa que comprende la composición polimérica de la invención, o
- un elemento multicapa en donde al menos una capa comprende la composición polimérica de la invención definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

Módulo fotovoltaico

10 El elemento de capa —es decir, el elemento monocapa o multicapa— de la invención es preferiblemente un elemento monocapa o un elemento multicapa de un módulo fotovoltaico como artículo de la invención.

15 La invención proporciona, por tanto, un módulo fotovoltaico que comprende al menos un elemento de capa fotovoltaica y al menos un elemento de capa que es el elemento de capa de la invención que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica.

En caso de que el elemento de capa del módulo fotovoltaico de la invención sea un elemento multicapa, entonces en una realización el al menos una capa del elemento multicapa es una capa laminada del elemento multicapa.

20 Alternativamente, en caso de que el elemento de capa del módulo fotovoltaico de la invención sea un elemento multicapa, entonces en otra realización la al menos una capa del elemento multicapa es una capa extrudida o coextrudida de un elemento multicapa.

25 Más preferiblemente, el módulo fotovoltaico de la invención comprende, en el orden dado, un elemento de capa superior protectora, un elemento de capa de encapsulación frontal, al menos un elemento de capa fotovoltaica, un elemento de capa de encapsulación trasera, un elemento de capa de la lámina trasera y, opcionalmente, una cubierta protectora, en donde al menos uno de dichos elementos de capa, preferiblemente el elemento de capa de la lámina trasera, comprende al menos una capa que comprende dicha composición polimérica de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

Se prefiere que dicho al menos un elemento de capa del módulo fotovoltaico de la invención, definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones, es un elemento de capa de la lámina trasera. En consecuencia, la invención proporciona, además, un elemento de capa de la lámina trasera para un módulo fotovoltaico que comprende al menos una capa que comprende dicha composición polimérica de la invención.

La invención proporciona, además, un elemento de capa de la lámina trasera de un módulo fotovoltaico como artículo de la invención, seleccionándose el elemento de la lámina trasera entre

- 40 - un elemento monocapa de la lámina trasera que comprende la composición polimérica de la invención, o
- un elemento multicapa de la lámina trasera en donde al menos una capa comprende la composición polimérica de la invención definida anterior o posteriormente o en las reivindicaciones.

45 Como es bien sabido, los elementos y la estructura en capas del módulo fotovoltaico de la invención pueden variar dependiendo del tipo deseado del module. El módulo fotovoltaico puede ser rígido o flexible. El módulo fotovoltaico rígido puede contener, por ejemplo, un elemento de capa frontal protectora rígida, tal como un elemento de vidrio, un elemento de capa de encapsulación frontal, un elemento de capa fotovoltaica, un elemento de capa de encapsulación trasera, un elemento de capa de la lámina trasera que puede ser rígido o flexible y, opcionalmente, por ejemplo, un marco de aluminio. En los módulos flexibles todos los anteriores elementos son flexibles, por lo que las partes protectoras frontal y posterior, así como los elementos de capa de encapsulación frontales y traseros están basados normalmente en elementos de capa poliméricos.

Además, cualquiera de los anteriores elementos de capa del módulo PV puede ser un elemento monocapa o un elemento multicapa. La cubierta protectora opcional puede ser, por ejemplo, un marco de metal, tal como un marco de aluminio (con una caja de conexiones).

Un elemento monocapa de la lámina trasera puede producirse por extrusión; por ejemplo, por extrusión de película fundida o soplada. Un elemento multicapa de la lámina trasera de la invención puede producirse laminando las capas del mismo. Como resultado, se obtiene un elemento multicapa de la lámina trasera laminado. Alternativamente, un elemento multicapa de la lámina trasera de la invención puede producirse extrudiendo las capas del mismo; por ejemplo, por (co)extrusión. También es posible que parte de las capas del elemento multicapa de la lámina trasera de la invención esté laminada y parte de las capas esté, por ejemplo, (co)extrudida; es decir, el elemento multicapa de la lámina trasera es una combinación de capas laminadas y (co)extrudidas. En el presente documento, (co)extrusión significa extrusión o coextrusión fundida.

Preferiblemente, la capa del elemento monocapa de la lámina trasera o las capas del elemento multicapa de la lámina

trasera del módulo fotovoltaico de la invención carecen de polímero que contenga fluoruro.

Preferiblemente, dicha al menos una capa del elemento de capa del módulo PV como artículo de la invención comprende al menos un 70 % en peso, preferiblemente al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, preferiblemente del 90 al 100 % en peso, preferiblemente consta de la composición polimérica de la invención.

Como ejemplo, el grosor del elemento monocapa o multicapa del módulo PV de la invención, preferiblemente del elemento monocapa o multicapa de la lámina trasera de la invención, está preferiblemente entre 0,1 y 2,0 mm, preferiblemente entre 0,15 y 2,0 mm.

Además, como ejemplo únicamente, el grosor de la al menos una capa del elemento de capa puede estar entre 10,0 y 400 μm .

El anterior módulo fotovoltaico puede tener uno o varios elementos adicionales de capas además de los elementos mencionados anteriormente. Además, las capas de los elementos multicapa opcionales de la invención y del o de los elementos adicionales de capas también pueden comprender capas adhesivas para mejorar la adhesión de las capas del elemento multicapa. También puede haber capas adhesivas entre los diferentes elementos de capa. Preferiblemente no hay ninguna capa adhesiva entre el elemento multicapa opcional de la invención.

Las planchas opcionales de vidrio, como el elemento de capa frontal protector, el elemento de capa fotovoltaica, que es preferiblemente uno o varios elementos de células fotovoltaicas junto con sus conectores, y los materiales para las capas para el o los elementos de encapsulación frontales y traseros y/o para el elemento de la lámina trasera, cuando comprenden componentes que no son la composición polimérica de la invención, son muy conocidas, por ejemplo, en la técnica de los módulos fotovoltaicos y están comercialmente disponibles o pueden producirse según o en conformidad con los métodos conocidos en la bibliografía para la técnica de módulos fotovoltaicos.

El módulo fotovoltaico de la invención puede ser producido de una manera muy conocida en la técnica de los módulos fotovoltaicos. La o las capas poliméricas de diferentes elementos pueden ser producidas, por ejemplo, por laminación o por extrusión, o por una combinación de laminación y extrusión, de una manera convencional usando los equipos convencionales de extrusión y/o laminación, como es bien conocido para una persona experta.

Los diferentes elementos del módulo fotovoltaico se ensamblan normalmente por medios convencionales para producir el módulo fotovoltaico final. Los elementos pueden ser proporcionados por separado o parcialmente en forma integrada a tal etapa de montaje. A continuación, los diferentes elementos son unidos normalmente entre sí por laminación usando las técnicas de laminación convencionales en la técnica, como es bien sabido para una persona experta.

El montaje del módulo fotovoltaico es muy conocido en la técnica de los módulos fotovoltaicos.

La Figura 1 es una imagen esquemática de un módulo PV de la invención típico que comprende un elemento (1) de capa frontal protectora, un elemento (2) de capa de encapsulación frontal, un elemento fotovoltaico (3) de capa, un elemento (4) de capa de encapsulación trasera y un elemento (5) de capa de la lámina trasera, comprendiendo el elemento de capa de la lámina trasera el elemento de capa de la invención definida anteriormente en las reivindicaciones posteriores.

Métodos de determinación

Índice de fluidez en estado fundido: El índice de fluidez en estado fundido (MFR, por sus siglas en inglés) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por ende, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez en estado fundido, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se mide a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg. El MFR₂ del polietileno se mide a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

Densidad: ISO 1183, medida en placas moldeadas por compresión.

Contenido comonomérico: El contenido comonomérico se determinó por espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) cuantitativa después de una asignación básica calibrada mediante espectrometría cuantitativa de resonancia magnética nuclear ¹³C de una manera bien conocida en la técnica. Se prensan películas delgadas hasta un grosor de 100-500 micrómetros y los espectros se graban en modo de transmisión.

Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área pico corregida por la línea de referencia de las bandas cuantitativas encontradas en 720-722 y 730-733 cm^{-1} . Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polipropileno se determina usando el área pico corregida por la línea de referencia de las bandas cuantitativas encontradas en 1377-1379 cm^{-1} . Los resultados cuantitativos se obtienen con base en la referencia al grosor de la película.

En el presente documento se adopta la premisa de que el contenido comonomérico sigue la regla de mezcla (Ecuación 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (\text{ec. 2})$$

- 5 en la que C es el contenido de comonomero en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla total, al componente 1 y al componente 2, respectivamente.

Como es bien sabido para la persona experta en la técnica, el contenido comonomérico en peso en un copolímero binario puede convertir en el contenido comonomérico en moles usando la siguiente ecuación

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1 \right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{ec. 3})$$

- 10 en la que c_m es la fracción molar de las unidades comonoméricas en el copolímero, c_w es la fracción en peso de las unidades comonoméricas en el copolímero, MW_c es el peso molecular del comonomero (tal como el etileno) y MW_m es el peso molecular del monómero principal (es decir, el propileno).

- 15 Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f): Medidos con un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. Se hace funcionar al DSC según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calentamiento / enfriamiento / calentamiento con una velocidad de barrido de 10 °C/min (calentamiento y enfriamiento) en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 °C. La temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento. Las temperaturas de fusión fueron tomadas como los picos de las endotermas.

- 20 Módulo de flexión: El módulo de flexión se determinó según la norma ISO 178. Se prepararon muestras de prueba que tenían una dimensión de 80 × 10 × 4,0 mm³ (longitud × anchura × grosor) mediante moldeo por inyección según EN ISO 1873-2. La longitud del tramo entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de la prueba fue de 2 mm/min y la fuerza fue 100 N.

- 25 Solubilidad en frío en xileno (XCS): La cantidad de fracción soluble en frío en xileno se determinó según la norma ISO 16152. La cantidad de polímero que permanece disuelta a 25 °C después del enfriamiento es dada como la cantidad de polímero soluble en xileno. En el presente documento se adopta la premisa de que el contenido de polímero soluble en xileno sigue la regla de mezcla (Ecuación 4):

$$XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (\text{ec. 4})$$

- en la que XCS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla total, al componente 1 y al componente 2, respectivamente.

- 35 Temperatura de reblandecimiento Vicat: Medida según ASTM D 1525 método A (50 °C/h, 10N).

- 40 Temperatura de deformación por calor (HDT): Se midió según la norma ISO 75-2. Se prepararon muestras de prueba que tenían una dimensión de 80 × 10 × 4,0 mm³ (longitud × anchura × grosor) mediante moldeo por inyección según EN ISO 1873-2. La muestra de prueba se carga en flexión en tres puntos en la dirección de plano (distancia entre soportes: 64 mm). La tensión para las fibras exteriores usada para la prueba es 0,45 MPa (Método B). La temperatura se eleva con una velocidad de calentamiento constante de 120 K/h. La HDT es la temperatura a la que el doblado de la muestra de prueba alcanza un aumento de la deformación por flexión del 0,2 %.

- 45 Coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE): El coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) se determinó según la norma ISO 11359-2:1999 en trozos de 10 mm de longitud cortados de las mismas muestras moldeadas por inyección usadas para la determinación del módulo de flexión. La medición se efectuó en la dirección de la máquina (MD) en un intervalo de temperatura de - 30 a +80 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

- 50 Módulo de elasticidad a la tracción; Resistencia a la tracción:

Muestras de película monocapa: Se preparan como se prepara posteriormente en "Preparación de película", especificada a continuación y medidas según la norma ISO 527-3 usando las condiciones dadas a continuación.

- 55 **Preparación de película monocapa:** Se prepararon películas fundidas de 200 o 250 µm, según se identifica en el contexto, en una extrusora Plastik-Maschinenbau con 3 zonas de calentamiento equipada con un husillo de PP con un diámetro de 30 mm, una boquilla de 200 mm con una ranura de boquilla de 0,5 mm. Se usaron una temperatura

de fusión de 250 °C y una temperatura de cilindro colado en coquilla de 40 °C.

Muestras de película (monocapa de 200 o 250 µm, identificada en el contexto): Antes de la primera prueba, la muestra de película debe ser almacenada a 23 °C/50 % de humedad relativa (RH, por sus siglas en inglés) durante un periodo de 96 horas. La muestra de prueba se cortará con una cuchilla para película para que los bordes estén lisos, libres de muescas y que tengan una anchura exacta. La forma de la muestra de prueba es una tira de 15 mm de anchura y no menor de 150 mm de longitud. Las muestras se cortaron en la dirección de la máquina (MD).

Condiciones de prueba para la prueba de tracción de película: La prueba se realiza según la norma ISO 527-3 usando el siguiente conjunto de condiciones de prueba:

Condiciones de prueba: 23 °C/ 50 % RH
Precarga: aproximadamente 0,2 N
Velocidad de precarga: 2 mm/min
Velocidad del módulo elástico: 1 mm/min
Velocidad de la prueba: 200 mm/min
Distancia de sujeción: 100 mm
Inicio de la prueba del módulo elástico: 0,05 %
Fin de la prueba del módulo elástico: 0,25 %.

Ensayo UL 94 de combustión vertical de materiales delgados

Las películas de 200 y 250µm anteriormente mencionados fueron sometidas a prueba según el ensayo UL94, capítulo 11. Se enrollaron muestras de 200 × 50 mm dándoles forma tubular y cónica (en torno a un mandril de 13 mm de diámetro) según el procedimiento de ensayo. Se sometió a ensayo a 5 muestras de cada, y se aplicó llama durante 3 segundos 2 veces en cada muestra. Se registraron los tiempos de llama residual, así como si las muestras ardían hasta una marca de 125 mm. También se calificó el comportamiento de goteo y, en especial, la presencia de partículas encendidas que prendieran el indicador de algodón. Las muestras se clasificaron como VTM-0, VTM-2 y rechazada, como se describe en el estándar.

Parte experimental

Proceso de polimerización de los componentes de un copolímero heterofásico de propileno (A) (denominado posteriormente iPP (A) debajo de los ejemplos de tablas).

Preparación del catalizador:

Preparación del catalizador para el componente de iPP (A):

En primer lugar, se suspendieron 0,1 moles de $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió hasta una temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de TiCl_4 frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. A continuación, se aumentó lentamente la temperatura de la lechada hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron a la lechada 0,02 moles de dietilhexilftalato (DOP). Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó hasta 135 °C durante 90 minutos y se dejó reposar la lechada durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de TiCl_4 y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Acto seguido, el componente catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y el concepto de su preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP 491 566, EP 591 224 y EP 586 390.

Luego se añadieron a aceite, como aceite mineral —por ejemplo, Technol 68 (viscosidad cinemática a 40 °C, 62-74 cSt)—, trietilaluminio (TEAL), dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador (Do), el catalizador producido anteriormente y vinilciclohexano (VCH), en cantidades tales que Al/Ti fuera 3-4 mol/mol, Al/Do fuera también 3-4 mol/mol, y la relación en peso de VCH/catalizador sólido fuera 1:1. La mezcla se calentó hasta 60 - 65 °C y se dejó que reaccionara hasta que el contenido del vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción fuera inferior a 1000 ppm. La concentración de catalizador en la lechada final de aceite-catalizador fue del 10 - 20 % en peso.

Ejemplos de polimerización

Todos los polímeros a escala piloto se produjeron con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de lechada y dos reactores de fase gaseosa.

Suministro del catalizador

El catalizador fue suministrado continuamente a la polimerización en lechada oleosa por la bomba de pistón.

Cocatalizador y donador

Se usó trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y se usó dicitlopentildimetoxisilano (donador D) como donador externo. La Tabla 1 proporciona los suministros reales de TEAL y donador.

5 Reactor de prepolimerización

El catalizador fue purgado con propileno hasta el reactor de prepolimerización al que también se habían suministrado TEAL y el donador D. Se hizo funcionar al reactor de tanque agitado continuo (CSTR, por sus siglas en inglés) de prepolimerización a 30 °C y a una presión de 5,6 MPa. El tiempo de residencia de las partículas en la lechada de propileno fue de aproximadamente 0,38 horas.

10 Reactor de bucle

El componente catalizador prepolimerizado se usó en el reactor de bucle y en reactores de fase gaseosa (GPR) conectados en serie. La Tabla 1 da las condiciones de proceso para el reactor de bucle.

Reactor de fase gaseosa 1

La lechada de polímero se suministró desde el reactor de bucle al reactor de fase gaseosa (GPR1) como suministro directo sin depósito separador. La Tabla 1 da las temperaturas y las presiones operativas del GPR.

Reactor de fase gaseosa 2

El producto se transfirió del GPR1 al GPR2 como un suministro indirecto a través de un depósito separador. La Tabla 1 da las temperaturas y las presiones operativas del GPR.

Control del producto

La división de la producción entre el reactor de bucle y el GPR se controló para que fuera cercana al 50/50 %. El MFR (2,16 kg/ 230 °C) se controló mediante suministro de hidrógeno.

Componente iPP (A) final

El polvo de polímero obtenido del GPR2 fue homogeneizado en fundido y granulado adicionalmente usando una extrusora de doble husillo corrotativo Coperion ZSK57 con un diámetro de husillo de 57 mm y L/D 22. La velocidad del husillo fue de 200 rpm y la temperatura del cilindro 200-220 °C.

Para iPP (A), se añadieron los aditivos siguientes durante la etapa de homogeneización en fundido: 1500 ppm de ADK-STAB A-612 (suministrado por Adeka Corporation) y 300 ppm de hidrotalcita sintética (ADK STAB HT suministrado por Adeka Corporation).

Tabla 1: Condiciones de polimerización

	iPP (A)
TEAL/Ti [mol/mol]	78
TEAL/Donador [mol/mol]	12
TEAL/C3 [g/t]	180
Donador/C3 [g/t]	30
Prepolimerización	
Temperatura B1 [°C]	30
Bucle	
Temperatura B2 [°C]	85
Presión B2 (MPa)	5,6
Relación H2/C3 B2 [mol/kmol]	1,4
División B2 [%]	43,7
GPR1	
Temperatura B3 [°C]	85
Presión B3 (MPa)	2,4
Relación H2/C3 B3 (mol/kmol)	17
División B3 [%]	43,7
GPR2	
Temperatura B4 (°C)	71
Presión B4 (MPa)	1,8
Relación C2/C3 B4 [mol/kmol]	480
Relación H2/C2 B4 [mol/kmol]	460

(continuación)

	iPP (A)
División B4 [%]	12,6
Producto final	
MFR ₂ [g/10 min]	3
Contenido de comonomero de eteno [% en peso]	3,6
XCS [% en peso]	14
Temperatura de fusión, T _m [°C]	165
Vicat A [°C]	154
Densidad [kg/m ³]	905
Módulo de flexión	1400

Componentes adicionales de las composiciones poliméricas de PP de la invención y comparativas:

- 5 Plastómero 1: Queo 8203, suministrado por Borealis, es un plastómero de octeno a base de etileno, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno, MFR₂ (190 °C) de 3,0 g/10 min y densidad de 882 kg/m³.
- FR1: Phoslite B404AF, suministrada por Italmatch Chemicals (FR de la invención a base de fósforo inorgánico).
- FR2: MAGNIFIN H 5 HV, suministrado por Albemarle (FR a base de hidróxido de magnesio).
- 10 FR3: Flamestab NOR 116, suministrado por BASF (Cas: 191680-81-6, productos de reacción de 1,3-propanodiamina,N1,N1'-1,2-etanodilbis-, con productos de reacción de ciclohexano y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina peroxidizada).
- Material de carga 1: Wolastonita 1: un producto de wolastonita disponible comercialmente con una relación de aspecto de 7:1.
- 15 Material de carga 2: Wolastonita 2: un producto de wolastonita disponible comercialmente con una relación de aspecto de 9:1.
- Material de carga 3: Fibra de vidrio: un producto disponible comercialmente con un diámetro de fibra de 13 µm.
- Material de carga 4: Talco 1: un producto comercial con granulometría media D50 < 2 µm.
- Material de carga 5: Talco 2: un producto comercial con granulometría media D50 < 3 µm.
- 20 Preparación de las composiciones poliméricas de PP de la invención y comparativas. Las composiciones se prepararon mezclando los polímeros con los demás componentes y aditivos convencionales en una extrusora de doble husillo corrotativo (ZSK32, Coperion) usando una velocidad de husillo de 400 rpm y un rendimiento de 90-100 kg/h. La temperatura de la masa fundida fue de 190-220 °C. La Tabla 2 presenta los componentes y las cantidades de los mismos. Los IE1 e IE2 se mezclaron en dos etapas para permitir una buena dispersión de las fibras de vidrio. Se usó
- 25 la misma extrusora; en la primera etapa únicamente se mezcló el iPP (A) junto con la fibra de vidrio. En la segunda etapa de extrusión se añadió material ignífugo.

La Tabla 2 identifica, a continuación, las composiciones comparativas de referencia CE1 a CE2.

Tabla 2: Composiciones poliméricas de PP de la invención IE1 a IE6 y composiciones comparativas de PP CE1 a CE2

Composición:	Unidad	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	CE1	CE2
iPP (A)	% en peso	82	89	82	84	82	73	94	54
Plastómero 1	% en peso						7		
Material de carga 1	% en peso			10					
Material de carga 2	% en peso				8		10		
Material de carga 3	% en peso	10	5						
Material de carga 4	% en peso					10			
Material de carga 5	% en peso								10
FR1	% en peso	8	6	8	8	8	10	6	
FR2	% en peso								35
FR3	% en peso								1
Datos para la muestra de IM:									
Módulo de flexión	MPa	2209	1812	1944	2147	2008	1999	1494	n.m.
CLTE, MD(- 30 °C/+ 80 °C)	µm/m/°C	55,9	69,0	69,8	61,6	77,1	62,3	95,3	n.m.
HDT (B, 0,45 MPa)	°C	134,6	121,4	101,5	104,2	103,6	96,4	94,3	n.m.
Vicat (A50)	°C	156,1	155,8	154,4	153,8	154,9	149	153,7	n.m.
Datos para películas:									
Grosor de la película	µm	200	200	200	200	200	200	200	250
Módulo de elasticidad a la tracción, MD	MPa	2172	1667	1644	1811	1687	1706	1230	2919
Resistencia a la tracción, MD	MPa	29	27	26	27	28	26	28	23
UL-94	--	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	n.m.	VTM-0	Rechazada
Aspecto visual de la película	--	bueno	bueno	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente	bueno
n.m. no medidos									

Ejemplo de módulo PV

- 5 El elemento de vidrio frontal protector, el elemento de capa de encapsulación frontal con EVA, el elemento de célula fotovoltaica junto con conectores, el elemento de capa de encapsulación trasera con EVA y la lámina trasera monocapa de la invención del IE5 se ensamblaron en una laminadora convencional, se calentaron al vacío y luego se prensaron formando un módulo PV de manera convencional usando condiciones convencionales.
- 10 El material frontal de vidrio, el elemento de célula fotovoltaica y el material de EVA de la encapsulación frontal y trasera (mismo EVA en ambos elementos de capa) fueron los usados de forma convencional en la técnica PV.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno que comprende

- 5 (i) del 50 al 98 % en peso de un polímero de propileno (PP), que se selecciona entre uno o más copolímeros heterofásicos de propileno (iPP), que comprende un componente matricial de polipropileno y un componente elastomérico copolimérico de propileno que está disperso en dicha matriz de polipropileno;
- 10 (ii) del 2 al 18 % en peso de un producto ignífugo que comprende un derivado inorgánico de fósforo,
- (iii) del 2 al 20 % en peso de un material de carga,
- (iv) del 0,3 al 4,5 % en peso de uno o varios aditivos distintos del producto ignífugo (ii),
- (v) del 0 al 20 % en peso de un plastómero; y
- (vi) del 0 al 20 % en peso de uno o varios polímeros adicionales distintos de (i) o (v);
- 15 con respecto a la cantidad total (100 % en peso) de la composición de polipropileno.

2. La composición de polipropileno según la reivindicación 1, en donde el polímero de propileno (PP) es un copolímero heterofásico de propileno (iPP) que comprende un copolímero heterofásico de propileno (A) que comprende un componente matricial de polipropileno (a1) y un componente elastomérico copolimérico de propileno (a2) que está disperso en dicha matriz de polipropileno (a1);
- 20 y en donde el copolímero heterofásico de propileno (A) tiene una temperatura de fusión (T_m) (DSC) de al menos 145 °C, preferiblemente de 158 a 170, preferiblemente de 160 a 170 °C cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación; y una temperatura de reblandecimiento Vicat (Vicat A) de al menos 90 °C, preferiblemente de al menos 100, preferiblemente de 130 a 200 °C (según ASTM D 1525, método A, 50 °C/h, 10N).
- 25

3. La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el derivado inorgánico de fósforo del producto ignífugo (ii) es preferiblemente un derivado inorgánico de ácido fosfínico, preferiblemente una sal inorgánica de ácido fosfínico, preferiblemente una sal metálica de ácido fosfínico, preferiblemente una sal de aluminio de ácido fosfínico (también denominada hipofosfito de aluminio).
- 30

4. La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de carga (iii) es un material inorgánico de carga, seleccionándose preferiblemente el material de carga (iii) entre uno o más de wolastonita, talco o fibra de vidrio, preferiblemente entre wolastonita o talco.
- 35

5. La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende, (v) del 3 al 20 % en peso de un plastómero, con respecto a la cantidad total (100 % en peso) de la composición polimérica.

6. La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno tiene una o más, en cualquier orden y en cualquier combinación, preferentemente la totalidad de las siguientes propiedades:
- 40

- una temperatura de reblandecimiento Vicat (Vicat A) de 100 a 200 °C, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación,
- 45 - un módulo de flexión de 1100 a 3000 MPa, cuando se mide a partir de una muestra moldeada por inyección según se define en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación,
- un coeficiente de dilatación térmica lineal (CLTE) de 100 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ o menos, preferiblemente de 40 a 95 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$, cuando se mide a partir de una muestra moldeada por inyección en un intervalo de temperaturas de - 30 °C a + 80 °C y a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min según se define en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación, y/o
- 50 - una temperatura de deformación por calor (HDT) de 75 °C o más, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación.

7. La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero heterofásico de propileno (A) tiene una o más, en cualquier orden y en cualquier combinación, preferentemente la totalidad, de las siguientes propiedades:
- 55

- un MFR_2 de 0,2 a 15,0, preferiblemente de 0,5 a 10 g/10 min cuando se mide según la norma ISO 1133 (a 230 °C y 2,16 kg de carga),
- 60 - una fracción soluble en frío en xileno (XCS) en una cantidad del 3 al 30, preferiblemente del 5 al 25 % en peso, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación,
- un contenido comonomérico del 0,5 al 20, preferiblemente del 1,0 al 20 % en peso, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación, seleccionándose preferiblemente el o los comonomeros entre comonomeros de etileno y/o de alfa olefina C4-C8, más preferiblemente de etileno,
- 65 - un módulo de flexión de al menos 900, preferiblemente de 950 a 3000, preferiblemente de 1000 a 2400 MPa, cuando se mide según la norma ISO178 según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de

determinación, y/o

- una densidad de 900 a 910 kg/m³, cuando se mide según se describe en la memoria descriptiva bajo Métodos de determinación.

- 5 8. Un artículo que comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.
9. El artículo según la reivindicación 9 que comprende un elemento de capa, comprendiendo dicho elemento de capa al menos una capa que comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.
- 10 10. El artículo según las reivindicaciones 8 o 9, que es un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, preferiblemente en donde el elemento de capa se selecciona entre
 - 15 - un elemento monocapa que comprende la composición de polipropileno definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, o
 - un elemento multicapa en donde al menos una capa comprende la composición de polipropileno definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.
- 20 11. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 10 que es una película seleccionada entre
 - una película monocapa que comprende la composición de polipropileno definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, o
 - 25 - una película multicapa en donde al menos una capa comprende la composición de polipropileno definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.
- 30 12. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 11 que comprende uno o más elementos de capa, preferiblemente de un módulo fotovoltaico que comprende uno o más elementos de capa, en donde al menos un elemento de capa se selecciona entre
 - un elemento monocapa que comprende la composición de polipropileno definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, o
 - un elemento multicapa en donde al menos una capa comprende la composición de polipropileno definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.
- 35 13. Un módulo fotovoltaico que comprende al menos un elemento fotovoltaico y al menos un elemento de capa que comprende al menos una capa que comprende dicha composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.
- 40 14. Un módulo fotovoltaico según la reivindicación 13 que comprende, en el orden dado, un elemento de capa superior protectora, un elemento de capa de encapsulación frontal, al menos un elemento de capa fotovoltaica, un elemento de capa de encapsulación trasera, un elemento de capa de la lámina trasera y, opcionalmente, una cubierta protectora, en donde al menos uno de dichos elementos de capa, preferiblemente el elemento de capa de la lámina trasera, comprende al menos una capa que comprende dicha composición de polipropileno según cualquiera de las
- 45 reivindicaciones anteriores 1-7.
15. Un elemento de capa de la lámina trasera de un módulo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15 que se selecciona entre
 - 50 - un elemento monocapa de la lámina trasera que comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7, o
 - un elemento multicapa de la lámina trasera en donde al menos una capa comprende la composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-7.

Figura 1

