



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 562**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05803473 .7**
96 Fecha de presentación : **09.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1833909**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Nuevas composiciones de polímero de propileno.**

30 Prioridad: **18.11.2004 EP 04105890**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06201 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Wolfschwenger, Johannes;**
Grein, Christelle;
Bernreitner, Klaus;
Gahleitner, Markus y
Kamfjord, Thor

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Nuevas composiciones de polímero de propileno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de polímero de propileno que son adecuadas para moldeo, especialmente moldeo por inyección. Más en particular, las composiciones de polímero de propileno se pueden utilizar para aplicaciones de envasado, especialmente para aplicaciones de envasado para congelado profundo debido a su excelente equilibrio de resistencia al impacto/rigidez a baja temperatura, suficiente capacidad de fluir y buenas propiedades ópticas.

Descripción de técnicas anteriores

Las composiciones de polipropileno transparentes con gran tenacidad a bajas temperaturas han llegado a constituir una tendencia importante en el mercado en años recientes. Uno de los tipos de producto objetivo es uno bastante rígido con un módulo de flexión muy por encima de 800 MPa. Se necesitan materiales con buena rigidez debido a su integridad estructural para productos buscados en el área del moldeo, por ejemplo cajas, cajones, envases de paredes finas, etc.

Tipos de polímeros de propileno que tienen la transparencia requerida son, por ejemplo, los copolímeros de propileno al azar con etileno como comonomero. Sin embargo, su resistencia al impacto por debajo de 0°C es insuficiente y la rigidez está por debajo del nivel requerido.

Existen también polímeros de propileno conocidos, que tienen la resistencia al impacto requerida a baja temperatura. Estos polímeros son copolímeros de propileno heterofásicos, que tienen una fase caucho (habitualmente aproximadamente 20-30% de fase caucho y 40-60% de propileno) dispersa en una fase matriz continua. Para una buena resistencia al impacto a baja temperatura, el peso molecular de la fase caucho es más alto que el peso molecular de la fase matriz. Estos copolímeros de propileno heterofásicos son, sin embargo muy opacos. Si el peso molecular del polímero en la fase dispersa es más bajo que la fase matriz, la transparencia se incrementa y la resistencia al impacto decrece. Una MRF total más baja de la composición da por resultado una resistencia al impacto incrementada, sin embargo, la capacidad de procesamiento de la composición de polímero que se requiere para la aplicación intentada (moldeo por inyección) decrece.

Objeto de la invención

Es por tanto el objeto de la invención, proporcionar una composición de polipropileno para moldeo, que tiene baja turbiedad y que al mismo tiempo muestra un buen equilibrio de resistencia al impacto/rigidez con buenas resistencias al impacto a bajas temperaturas.

El anterior objeto se ha conseguido con una composición de polipropileno que tiene una MFR (220°C/2,16 kg) de 8 g/10 minutos que comprende:

- A) 50-70% de un polímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con hasta 5% en peso de etileno y/o una o más α -olefinas de C₄-C₈ y que tiene una viscosidad intrínseca VI_A de 1,00 a 2,20 dl/g
- B) 5-20% en peso de un primer copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_B 1,65-2,50 dl/g y un contenido en etileno de 20-40% en peso, preferiblemente de 20-30% en peso, con VI_B > VI_A,
- C) 5-25% en peso de un copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_C de 0,90-1,60 dl/g y un contenido de etileno de 45-85% en peso, preferiblemente de 50-75% en peso.
- D) 5-30% en peso de un polímero de etileno que tiene un contenido de etileno de al menos 80% en moles, y que tiene un índice de fundido MI (190°C, 2,16 kg) de al menos 5 g/10 minutos de y una densidad de 905-925 kg/m³.

El polímero A de propileno utilizado para la composición de polímero de propileno según la invención es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno o mezclas de los mismos. Cuando el polímero de propileno comprende un copolímero de propileno, el copolímero contiene hasta 5% en peso de etileno y/o una o más α -olefinas de C₄-C₈, preferiblemente hasta 2% en moles de comonomeros. Entre los posibles comonomeros, se prefieren etileno y 1-butenio.

Es importante también que el polímero de propileno A tenga una viscosidad intrínseca VI_A de 1,00 - 2,20 dl/g con el fin de garantizar una elevada capacidad de flujo del producto final.

ES 2 318 562 T3

Es esencial también para la presente invención, que estén presentes un primer copolímero B de etileno/propileno elastomérico con un bajo contenido en etileno de 20-40% y una elevada viscosidad intrínseca VI_A de 1,65 - 2,50 dl/g y un segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico C que tiene un elevado contenido de etileno de 45-85% en peso y una viscosidad intrínseca baja de 0,90-1,60 dl/g.

Se ha encontrado que es beneficioso para la resistencia al impacto, que el peso molecular del copolímero B de etileno-propileno elastomérico con bajo contenido en etileno sea más alto que el peso molecular del polímero de propileno A. Se requiere por tanto que $VI_B > VI_A$.

Otro componente esencial de la presente invención es un polímero de etileno que tiene un contenido de etileno de al menos 80% en moles. Para conseguir buenas propiedades ópticas es importante que el polímero de etileno tenga un índice de fundido MI (190°C, 2,16 kg) de al menos 5 g/10 minutos. Índices de fundido más bajos no dan por resultado una composición de baja turbiedad. Cuando el índice de fundido del polímero de etileno es demasiado alto, especialmente cuando es >100 g/10 minutos, las propiedades mecánicas de las composiciones, en particular la tenacidad, no son suficientes.

Los polímeros de etileno preferidos son LDPE y LLDPE.

Las composiciones de la presente invención tienen preferiblemente una MFR (230°C, 2,16 kg) de 8 a 60 g/10 minutos.

Según un modo de realización ventajoso, el primer copolímero de etileno-propileno elastomérico tiene una viscosidad intrínseca VI_B de 1,80-2,25 dl/g.

Se prefiere además que el segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico tenga una viscosidad intrínseca VI_C de 0,90-1,50 dl/g.

Para la composición de polipropileno según la invención se prefiere que la diferencia entre las viscosidades intrínsecas del primero y segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico $VI_B - VI_C$ sea $\geq 0,2$ dl/g. Es aún más preferido que $VI_B - VI_C$ sea $\geq 0,4$ dl/g.

Para las composiciones de polipropileno de la presente invención se prefiere que contengan, basado en el peso total de componentes A a D, de 0,01-2% en peso de agentes α -nucleantes.

La adición de agentes α -nucleantes (de los cuales algunos pueden actuar como clarificantes) a polímeros de propileno aumenta su rigidez (y transparencia), por lo que se añaden agentes α -nucleantes y clarificantes a un nivel absoluto alto de rigidez y transparencia.

Entre los agentes α -nucleantes adecuados se incluye talco que tiene un tamaño de partícula de 0,01-1,0 μm , benzoato de sodio, fosfato de sodio-2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenilo), fosfato de sodio-bis(4,4'-t-butilfenilo), 1,3,2,4-di(3',4'-di(3',4'-dimetilbenciliden)sorbita y "ADK STAB NA21E" comercializado por Asahi Denka Kogyo (Japon). Si se utiliza talco como agente nucleante, este está habitualmente presente en una cantidad de 0,01-1,0% en peso, lo que es una cantidad eficaz para nucleación en α , pero no es cantidad suficiente para que el talco actúe como carga. Un agente nucleante preferido es 1,3,2,4-di(3',4':dimetilbenciliden)sorbita, de nombre comercial "MILLAD 3988" de Milliken.

Según un modo de realización ventajoso la relación (B+C)/D de las cantidades de copolímeros elastoméricos (B+C) a cantidad de polímero de etileno D es de 0,3 a 2,5.

Se ha encontrado que, fuera de esta relación, la turbiedad y resistencia al impacto son insatisfactorias.

Las composiciones de polipropileno de la presente invención se producen preferiblemente mezclando:

A) 50-70% en peso de un polímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con hasta 5% en peso de etileno y/o una o más α -olefinas de C_4 - C_8 y que tiene una viscosidad intrínseca VI_A de 1,00 a 2,20 dl/g

B) 5-20% en peso de un primer copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_B 1,65-2,50 dl/g y un contenido en etileno de 20-40% en peso, con $VI_B > VI_A$.

C) 5-25% en peso de un segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_C de 0,90-1,60 dl/g y un contenido de etileno de 45-85% en peso.

D) 5-30% en peso de un polímero de etileno que tiene un contenido de etileno de al menos 80% en moles, y que tiene un índice de fundido MI (190°C, 2,16 kg) de al menos 10g/10 minutos y una densidad de 905-925 kg/m³, fundiendo y homogeneizando y enfriando y formando aglomerados de la mezcla.

ES 2 318 562 T3

Las composiciones de polímero de propileno A de la presente invención se producen preferiblemente por combinación del polímero de propileno A en la forma de polvo o gránulos, con los copolímeros elastoméricos B y C y el polímero de etileno D y cualquiera de los aditivos y/o agentes nucleantes en un dispositivo de mezclado del fundido.

Los dispositivos de mezclado del fundido adecuado para este proceso son amasadoras discontinuas y continuas, extrusoras de doble tornillo y extrusoras de un solo tornillo con secciones de mezclado especiales y co-amasadoras. El tiempo de residencia debe elegirse de manera que se alcance un grado de homogeneización suficientemente alto.

Debido a su ventajoso perfil de propiedades, las composiciones de polímero de la presente invención son especialmente adecuadas para aplicaciones de moldeo por inyección. Las composiciones de polímero de la presente invención son adecuadas en particular para aplicaciones de envasado, incluyendo envases de paredes finas para bajas temperaturas.

Producción de polímero de propileno A

El polímero de propileno A puede producirse por polimerización en un proceso de una sola etapa o de múltiples etapas de propileno o propileno y etileno tal como polimerización en volumen, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión pastosa, polimerización en solución o combinación de ellas utilizando catalizadores convencionales. Un homo- o copolímero se puede obtener ya sea en reactores de circuito o en una combinación de reactor de circuito y fase gaseosa. Estos procesos son muy conocidos para un especialista en la técnica.

Entre los catalizadores adecuados para la polimerización del polímero de propileno está cualquier catalizador estereoespecífico para polimerización de propileno que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de 10 a 100 barías. Los catalizadores de Ziegler Natta así como los catalizadores metaloceno son catalizadores adecuados.

Un especialista en la técnica se dará cuenta de las diversas posibilidades para producir homo- y co-polímeros adecuados para utilizarlos en la presente invención.

Producción de copolímeros elastoméricos B y C

Un copolímero elastomérico de etileno propileno se puede producir por procesos de polimerización conocidos tales como polimerización en solución, suspensión y polimerización en fase gaseosa utilizando catalizadores convencionales. Los catalizadores de Ziegler Natta así como catalizadores de metaloceno son catalizadores adecuados.

Un procedimiento muy utilizado es la polimerización en solución. El etileno, propileno y sistema catalizador se polimerizan en un exceso de disolvente hidrocarburo. Los estabilizantes y aceites, si se emplean, se añaden directamente después de la polimerización. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se eliminan entonces arrastrándolos rápidamente con agua caliente o vapor, o con desvolatilización mecánica. El polímero que está en forma desmenuzada, se seca eliminando el agua en tamices, prensas mecánicas o estufas de secado. Al desmenuzado se le da forma de balas envueltas o se extruye en píldoras.

El proceso de polimerización en suspensión es una modificación de la polimerización en volumen. Los monómeros y el sistema catalizador se inyectan en el reactor lleno con propileno. La polimerización tiene lugar inmediatamente, formándose polímero desmenuzado que no es soluble en el propileno. El secado instantáneo del propileno y comonomero completa el proceso de polimerización.

La tecnología del proceso de polimerización en fase gaseosa consiste en uno o más lechos fluidizados verticales. Se introducen monómeros y nitrógeno en forma gaseosa como alimentación en el reactor y el producto sólido se separa periódicamente. El calor de reacción se separa por utilización del gas de circulación que sirve también para fluidizar el lecho de polímero. No se emplean disolventes, por lo que se elimina la necesidad de arrastre del disolvente, lavado y secado.

La producción de copolímeros elastoméricos de etileno propileno está descrita también con detalle en, por ejemplo, las Patentes estadounidenses US 3.300.459, US 5.919.877, Patente europea EP 0 060 090 A1 y en la publicación de empresa para EnIChem "DUTRAL, Elastómeros de Etileno-Propileno" páginas 1-4 (1991)

Alternativamente, se pueden utilizar copolímeros elastoméricos de etileno-propileno comerciales que satisfacen los requerimientos indicados.

Alternativamente, se pueden producir polímeros A, B y C en una serie de reactores, por ejemplo comenzando por la producción de polímero A en un reactor de circuito, haciendo pasar el producto a un primer reactor de fase gaseosa, donde el copolímero B se polimeriza y pasando finalmente el producto de los primeros dos reactores a un segundo reactor de fase gaseosa, donde se polimeriza el copolímero C.

ES 2 318 562 T3

Producción de polímeros de etileno D

Se prefiere utilizar polímeros de etileno que están comercialmente disponibles, por ejemplo MA9230, CA9150, MA8200 de Borealls A/S. Alternativamente, se pueden producir polímeros de etileno adecuados según las siguientes descripciones.

El polietileno de baja densidad se puede producir por polimerización iniciada por radicales libres empleando iniciadores de radicales libres tales como peróxido u oxígeno en procesos de alta presión. La polimerización se lleva a cabo en reactores tubulares o de autoclave agitados a una temperatura de aproximadamente 130 a 330°C y a una presión de alrededor de 700 a 3000 barías.

El polietileno lineal de baja densidad se obtiene por la copolimerización de etileno y α -olefinas. Se puede producir por procesos a baja presión tales como procesos en fase gaseosa (de los que la tecnología Unipol es un ejemplo típico), un proceso de polimerización en fase solución, un proceso en suspensión pastosa, o combinaciones de los mismos como fase gaseosa en etapas (Union Carbide), en etapas suspensión pastosa/fase gaseosa ((Borealls) o fase en solución en etapas (Nova). Un catalizador adecuado para la polimerización de LLDPE es cualquier catalizador estereoespecífico que es capaz de polimerización y copolimerización de etileno y comonómeros. Los catalizadores de Ziegler-Natta y los catalizadores metalloceno son catalizadores adecuados. En el proceso en fase gaseosa, las temperaturas del reactor están normalmente por debajo de 100°C con presiones de aproximadamente 20 barías. En el proceso en solución, las temperaturas del reactor son normalmente 170-250°C con presiones de 40-140 barías. En el proceso de polimerización en la fase de solución, las temperaturas del reactor son normalmente de 70-110°C con presiones de 30 - 50 barías.

Métodos de medida

Las velocidades de flujo del fundido se midieron con una carga de 2,16 kg a 230°C para polipropileno y a 190°C para polietileno. La velocidad de flujo de fundido es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado a ISO 1133 al cabo de 10 minutos a una temperatura de 230°C o 190°C respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg.

Las expresiones “velocidad de flujo de fundido”, “MFR” e “índice de fundido MI” se utilizan en el presente documento como sinónimos para la respectiva propiedad de polímeros de propileno y polímeros de etileno.

Los contenidos de comonómero se midieron por espectroscopia en infrarrojo de serie de Fourier (FTIR) calibrada con RMN-¹³C.

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca se midió según DIN ISO 1628-1 (Octubre 1999) en decalina a 130°C.

Ensayo de punción

La resistencia al impacto se determinó bajo carga biaxial. Los ensayos de punción según ISO6603/2 a -20°C se llevaron a cabo utilizando muestras moldeadas por inyección de 60°60°2 mm. Se determinaron dos parámetros F_{max} el máximo de la curva de carga-deflexión, y W_{tot} , energía total absorbida por la muestra (es decir el área bajo la curva de carga-deflexión).

Ensayo de flexión

Los ensayo de flexión se llevaron a cabo según ISO 178 empleando muestras moldeadas por inyección de 80°10°4 mm como se describe en EN ISO 1873-2. El módulo de flexión, módulo E, se determinó según ISO 178 a 2 mm/minuto entre deformaciones de 0,05% a 0,25%.

Turbiedad

La turbiedad se determinó según ASTM D 1003-92 en placas de ensayo moldeadas por inyección (60x60x2 mm).

Ejemplos

Preparación de polímeros A

Los polímeros de propileno A utilizados para la presente invención se prepararon según el siguiente procedimiento:

Homopolímeros

Materiales de partida

Hexano secado sobre tamiz molecular (3/10A)

TEAL: 93% de Sigma Aldrich

ES 2 318 562 T3

Donador: Diciclopentildimetoxisilano: de Wacker Chemie (99%)

N₂: proveedor AGA, calidad 5.0; purificación con catalizador R0311 de BASF, catalizador G132 (CuO/ZnO/C), tamices moleculares (3/10 A) y P₂O₅.

Propileno: calidad de polimerización

Hidrógeno: proveedor AGA, calidad 6,0

El catalizador ZN104 está comercializado por Basell

Sandostab P-EPQ comercializado por Clariant.

Se purificó un reactor de autoclave de 20 litros por limpieza mecánica, lavado con hexano y calentamiento bajo ciclos de vacío/N₂ a 160°C. Después de ensayar en cuanto a escapes con N₂ a 30 barías durante toda la noche, se hizo el vacío en el reactor y se llenó con 5250 g de propileno por pesada y 51,4 nl de H₂ por seguimiento de la presión desde un cilindro de acero de 50 litros.

Se activan 80 mg de catalizador ZN104 durante 5 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAI; solución en hexano 1 mol/litro) y diciclopentil-dimetoxisilano como donador (0,3 moles/litro en hexano) - en una relación molar de 4 después de un tiempo de contacto de 5 minutos - y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar de TEAI y TI de catalizador es 250. Después de activación del catalizador, éste se derramó con 250 g de propileno en el reactor agitado a una temperatura de 23°C. La velocidad de agitación se mantiene a 250 rpm. Después de prepolimerización durante 6 minutos a 23°C, la temperatura se incrementa a 70°C durante aproximadamente 14 minutos. Después de mantener esa temperatura durante 1 hora, se detiene la polimerización por secado instantáneo del propileno y enfriado a temperatura ambiente.

Después de insuflar N₂ en el reactor, el polvo de homopolímero se pasa a un recipiente de acero y se estabiliza con 0,1% en peso de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de Ionol en acetona y se seca durante toda la noche bajo campana y adicionalmente durante 2 horas a 50°C al vacío.

La cantidad de polvo de polímero (A2) fue de 1864 g y la MFR (230°C, 2,16 kg) fue de 44 g/10 minutos.

Copolímeros al azar

Materiales de partida:

Hexano secado sobre tamiz molecular (3/10A)

TEAL: 93% de Sigma Aldrich

Donador: Diciclopentildimetoxisilano: de Wacker Chemie (99%)

N₂: proveedor AGA, calidad 5.0; purificación con catalizador R0311 de BASF, catalizador G132 (CuO/ZnO/C), tamices moleculares (3/10 A) y P₂O₅.

Propileno: calidad de polimerización

Hidrógeno: proveedor AGA, calidad 6,0

El catalizador ZN101 está comercializado por Basell

Sandostab P-EPQ está comercializado por Clariant.

Se purificó un reactor de autoclave de 20 litros por limpieza mecánica, lavando con hexano y calentando bajo ciclos de vacío/N₂ a 160°C. Después de ensayar en cuanto a escapes con N₂ a 30 barías durante toda la noche, se hizo el vacío en el reactor y se llenó con 4250 g de propileno por pesada.

Se activan 23,9 mg de catalizador ZN101 durante 5 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAI; solución en hexano 1 mol/litro) y diciclopentil-dimetoxisilano como donador (0,3 moles/litro en hexano - en una relación molar de 20 después de un tiempo de contacto de 5 minutos - y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar de TEAI y TI de catalizador es 100. Después de la activación del catalizador, éste se derramó con 250 g en el reactor agitado. La velocidad de agitación se mantiene a 215 rpm. Después de 15 minutos de prepolimerización a 13° se dosificaron 30 nl de H₂ en el reactor y se comenzó la dosificación constante de etileno hasta alcanzar el contenido de etileno previsto en el producto. La velocidad de agitación se incrementa hasta 250 rpm y la temperatura a 70°C

ES 2 318 562 T3

(alcanzada a los 16 minutos). Después de mantener estas condiciones durante 124 minutos (comenzando desde la dosificación de H_2), se detiene la polimerización por secado rápido y enfriamiento a temperatura ambiente.

Después de insuflar N_2 en el reactor, se pasa el copolímero al azar a un recipiente de acero y se estabiliza con 0,1% en peso de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de Ionol en acetona y se seca durante toda la noche bajo campana y adicionalmente durante 2 horas a 50°C al vacío.

La cantidad de polvo de polímero (A1) fue de 1520 g, el contenido de etileno 1,2% en peso y la MFR (230°C, 2,16 kg) era de 16 g/10 minutos.

Se prepararon los siguientes polímeros A, siguiendo los procedimientos anteriores:

polímero No.	MFR [g/10 minutos]	C2 [% en peso]	V.I. [dl/g]
A1	16	1,2	1,48
A2	44	0	1,19

Preparación de copolímeros B y C elastoméricos

Los copolímeros elastoméricos de la presente invención se prepararon según el siguiente procedimiento:

Se somete a presión de 3,0 bar g de H_2 un reactor (autoclave) de 5 litros lleno con aproximadamente 0,2 barg de propileno (calidad de polimerización). Se añaden entonces 300 g de propileno.

Se ponen en contacto 5 mg de un catalizador ZN104 con 0,3 ml de aceite blanco durante aproximadamente 16 horas y se activa entonces durante 5 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAI; solución en hexano, 1 mol/litro) y dicitlopentildimetoxisilano como donador (0,3 mol/litro en hexano) - en una relación molar de 76 utilizando un tiempo de contacto de 5 minutos. La relación molar de TEAI y TI de catalizador era 380 y la concentración de TEAI en la mezcla TEAI/donador 12,6 mg/ml de hexano. Después de la activación, el catalizador se pasa al reactor derramándolo en él con 500 g de propileno. Al cabo de 12 minutos de pre-polimerización a 30°C, se añaden 90 g de etileno al reactor y se incrementa la temperatura a 55°C. Durante el calentamiento se comienza una dosificación adicional de etileno hasta alcanzar la presión de 34,2 barg a 55°C. La presión total se mantiene constantemente por dosificación continua de etileno durante la polimerización. Treinta minutos después del final de la pre-polimerización, la reacción se detiene por arrastre instantáneo de los monómeros y enfriamiento.

La cantidad de polvo de polímero era 102 g.

El polímero se estabilizó con 0,1% de Sandostab P-EPQ y 0,2% en peso de ionol en acetona y se secó durante toda la noche bajo campana y durante 2 horas adicionales a 50°C al vacío.

El copolímero tipo caucho resultante (B3) tiene una viscosidad intrínseca de 2,11 dl/g y un contenido de etileno de 49,8% en peso.

Los siguientes copolímeros de etileno-propileno elastoméricos se prepararon según el anterior procedimiento, excepto en que las cantidades de H_2 y etileno variaban para alcanzar diferentes viscosidades intrínsecas y concentraciones de co-monómero.

ES 2 318 562 T3

Polímero, No.	V.I. [dl/g]	C2 [% en peso]
B1	2,00	22,8
B2	2,01	25,9
B3	2,11	49,8
B4	2,17	29,5
B5	1,51	25,2
C1	1,05	67,4
C2	1,58	54,6
C3	1,03	70,5
C4	1,19	51,9

Polímeros de etileno D

Los polímeros D de etileno que se utilizan en la presente invención se seleccionan entre homo- y co-polímeros comerciales.

En los ejemplos se utilizan los siguientes homo- y co-polímeros:

polímero No-	designación calidad comercial	comonómero	contenido de comonómero [% en peso]	Indice de fundido [190°C, 2,16 kg) [g/10 minutos]	densidad [g/cm ³]
D1	MA9230	-	-	22,0	0,923
D2	CA9150	-	-	15m0	0,915
D3	MA8200	-	-	7,0	0,920
D4	FB4230	1-buteno	6,5	0,4	0,923

Los polímeros de etileno MA9230, CA9150 y FB4230 están comercializados por Borealls A/S.

Para los ejemplos (E1 a E8, C1 a CE13), se mezclaron las cantidades apropiadas de polímeros de propileno A1 y A2, copolímeros de etileno-propileno elastoméricos B1 a B5 y C1 a C4, polímeros de etileno D1 a D4, aditivos convencionales (hidrotalcita al 0,05% en peso (DHT-4A), irgafos 168 al 0,1% en peso, Irganox 1010 al 0,1% en peso, estearato de calcio al 0,05% en peso, basado en cada caso en la suma de los pesos de los componentes A a D) y nucleante (0,2% en peso Millad 3988, basado en la suma de los pesos de los componentes A a D) en una mezcladora intensiva (mezcladora Henschel) durante 25 segundos. Las composiciones se combinaron entonces en una extrusora de doble tornillo a una temperatura de 250°C. Las tiras se enfriaron rápidamente en agua fría y se hicieron los aglomerados.

Las composiciones (E2, CE4) se sometieron a degradación de peróxido (reducción de la viscosidad) con Altrix 3021. La MFR se incrementó a aproximadamente 30 g/10 minutos.

Las cantidades de cada componente y los resultados de las mediciones se muestran en las Tablas 1 y 2.

ES 2 318 562 T3

TABLA 1

	componente A		componente B		componente C		componente D					
	Tipo	cantid. (p en p)	Tipo	cantid. (p en p)	Tipo	cantid. (p en p)	Tipo	cantid. (p en p.)	MFR [g/10min.	reduc. visco.		
5	E1	A1	76,5	B1	10,0	C1	13,5	-	-	12,1	no	Influencia de la presencia de compon. D y reduc. de viscosidad
10	1	A1	68,8	B1	9,0	C1	12,2	D2	10,0	12,7	no	
	2	A1	68,8	B1	9,0	C1	12,2	D2	10,0	33,8	sí	
15												
	E2	A1	75,5	-	-	C2	24,5	-	-	12,3	no	Influencia de presencia de componente B y de reduc. de viscosidad
20	E3	A1	68,0	-	-	C2	22,0	D2	10,0	12,0	no	
	E4	A1	68,0	-	-	C2	22,0	D2	10,0	30,7	si	
25												
	E5	A2	77,2	B2	8,5	C3	14,3	-	-	26,6	no	Influencia de la presencia de comp. D con diferentes componentes B y C
	3	A2	65,7	B2	7,2	C3	12,1	D2	15,0	24,0	no	
30												
	6	A2	79,0	B5	21,0	-	-	-	-	35,3	no	
	7	A2	67,1	B5	17,9	-	-	D2	15,0	34,5	no	
35												
	8	A2	78,5	B3	7,9	C4	13,6	-	-	31,5	no	Influencia de la cantidad total de componentes B y C
	E9	A2	66,7	B3	6,7	C4	11,6	D2	15,0	29,4	no	
40												
	E10	A2	75,6	B4	4,7	C4	4,7	D2	15,0	31,9	no	Influencia de la cantidad de componente D
	E11	A2	71,4	B4	6,8	C4	6,8	D2	15,0	29,1	no	
	4	A2	67,2	B4	8,9	C4	8,9	D2	15,0	26,7	no	
45												
	E11	A2	71,4	B4	6,8	C4	6,8	D2	15,0	29,1	no	Influencia del tipo de componente D
	E12	A2	67,4	B4	6,3	C4	6,3	D2	20,0	28,9	no	
	5	A2	63,4	B4	5,8	C4	5,8	D2	25,0	30,4	no	
50												
	6	A2	59,9	B2	9,4	C3	15,7	D1	15,0	21,8	no	Influencia de la relación (B+C)/D
	7	A2	59,9	B2	9,4	C3	15,7	D2	15,0	20,6	no	
55	8	A2	59,9	B2	9,4	C3	15,7	D3	15,0	19,1	no	
	E13	A2	59,9	B2	9,4	C3	15,7	D4	15,0	15,9	no	
60												
	3	A2	65,7	B2	7,2	C3	12,1	D2	15,0	24,0	no	Influencia de la relación (B+C)/D
	E14	A2	73,3	B2	8,1	C3	13,6	D2	5,0	25,0	no	
65												

ES 2 318 562 T3

TABLA 2

		MFR [g/10 minutos]	Turbiedad [%]	Fmax [N]	Wtot [J]	Modulo E [MPa]	
5	E1	12,1	88,2	1856	6,8	1128	Influencia de la presencia de compon. D y reduc. de viscosidad
	1	12,7	59,4	2125	24,4	955	
10	2	33,8	75,7	2100	22,9	922	
15	E2	12,3	95,5	2591	15,9	1112	Influencia de presencia de componente B y de reduc. de viscosidad
	E3	12,0	84,8	2710	27,6	983	
20	E4	30,7	95,8	2643	25,6	880	
25	E5	26,6	95,0	1820	7,1	1495	Influencia de la presencia de comp. D con diferentes componentes B y C
	3	24,0	71,6	2631	21,3	1238	
30	6	35,3	91,9	254	0,2	1390	
	E7	34,5	61,8	388	0,4	1120	
35	E8	31,5	98,6	22,97	10,2	1502	Influencia de la cantidad to- tal de compo- nentes B y C
	E9	29,4	84,3	2656	20,7	1250	
40	E10	31,9	52,7	276	0,2	1269	
	E11	29,1	61,4	524	0,6	1179	
	4	26,7	68,7	2695	20,6	10,96	
45							influencia de la cantidad de componente D
	E11	29,1	61,4	524	0,6	1179	
	E12	28,9	60,5	541	0,7	1242	
50	5	30,4	53,3	2710	19,1	1066	
55	6	21,8	74,3	2527	28,9	1029	influencia del tipo de componente D
	7	20,8	76,3	2510	28,1	1027	
	8	18,1	78,7	2524	28,1	1033	
60	E13	15,9	93,1	2527	27,1	1018	
65	3	24,0	71,6	2631	21,3	1238	influencia de la relación (B+C)/D
	E14	25,0	91,0	1850	7,5	1435	

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno para moldeo, que tiene una MFR (230°C/2,16 kg) ≥ 8 g/10 minutos que comprende

A) 50-70% en peso de un polímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con hasta 5% en peso de etileno y/o una o más α -olefinas de C₄-C₈ y que tiene una viscosidad intrínseca VI_A de 1,00 - 2,20 dl/g.

B) 5-20% en peso de un primer copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca de VI_B de 1,65-2,50 dl/g y un contenido de etileno de 20-40% en peso con VI_A > VI_B

C) 5-25% en peso de un segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_C de 0,90 - 1,60 dl/g y un contenido de etileno de 45-85% en peso

D) 5-30% en peso de un polímero de etileno que tiene un contenido de etileno de al menos 80% en moles y que tiene un índice de fundido MI (190°C, 2,16 kg) de al menos 5 g/10 minutos y una densidad de 905-925 kg/m³.

2. Composición de polipropileno según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el primer copolímero de etileno-propileno elastomérico tiene una viscosidad intrínseca VI_B de 1,80-2,25 dl/g.

3. Composición de polipropileno según la reivindicación 1 o la 2, **caracterizada** porque el segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico tiene una viscosidad intrínseca VI_C de 0,90-150 dl/g.

4. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque VI_B - VI_C $\geq 0,2$ dl/g, preferiblemente VI_B - VI_C $\geq 0,4$ dl/g.

5. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque contiene, basado en el peso total de A a D, 0,01 - 2% en peso de agentes α -nucleantes.

6. Composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la relación (B+C)/D de las cantidades de copolímeros elastoméricos (B+C) a la cantidad de polímero de etileno D es de 0,3 a 2,5.

7. Procedimiento de producción de una composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado** por mezclado de

A) 50-70% en peso de un polímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de propileno con hasta 5% en peso de etileno y/o uno o más α -olefinas de C₄-C₈ y que tiene una viscosidad intrínseca VI_A de 1,00 - 2,20 dl/g.

B) 5-20% en peso de un primer copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_B de 1,65-2,50 dl/g y un contenido de etileno de 20-40% en peso con VI_B > VI_A

C) 5-25% en peso de un segundo copolímero de etileno-propileno elastomérico que tiene una viscosidad intrínseca VI_C de 0,90-1,60 dl/g y un contenido de etileno de 45-85% en peso

D) 5-30% en peso de un polímero de etileno que tiene un contenido de etileno de al menos 80% en moles y que tiene un índice de fundido MI (190°C, 2,16 kg) de al menos 5 g/10 minutos y una densidad de 905-925 kg/m³

fundiendo y homogeneizando y

enfriando y formando aglomerados de la mezcla.

8. Utilización de una composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 para moldeo de inyección y aplicaciones de envasado, especialmente envases de paredes finas.