



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 189**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05010973 .5**
96 Fecha de presentación : **20.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1724303**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2006**

54 Título: **Polipropileno con una procesabilidad mejorada para la fabricación de tuberías.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.12.2009

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Harjuntausta, Jarmo;**
Ek, Carl-Gustaf;
Alastalo, Kauno y
Lund, Kenneth

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 331 189 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polipropileno con una procesabilidad mejorada para la fabricación de tuberías.

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica que presenta una procesabilidad mejorada para la preparación de tuberías de lisura de superficie elevada y excelentes propiedades mecánicas. Además, se refiere a un proceso para la preparación de dicha composición polimérica y de las tuberías fabricadas con la misma.

10 Las tuberías fabricadas de material polimérico son frecuentemente utilizadas para varios fines, tales como transporte de fluidos, es decir, transporte de líquidos y gases. El fluido puede ser presurizado, por ejemplo, cuando se transporta gas natural o agua del grifo o no presurizado, por ejemplo, cuando se transporta aguas residuales (vertidos de agua), drenaje, para aplicaciones de aguas pluviales o en aguas residuales de interiores (descarga de tierra y residuos). Además, el fluido transportado puede tener temperaturas que varían, habitualmente dentro del intervalo de 0°C a 50°C. Las tuberías despresurizadas (sin presión) pueden además utilizarse para protección de cables y tuberías y para el sistema de alcantarillado (por ejemplo, caminos y ferrocarril).

15 Los polímeros basados en polipropileno tienen muchas características que los hacen adecuados para aplicaciones como tuberías, accesorios, artículos moldeados, espumas. El polipropileno, es principalmente utilizado como material para tuberías en aplicaciones sin presión (tuberías y accesorios) y perfiles. Sin embargo, el polipropileno también es utilizado para tuberías presurizadas, principalmente agua caliente y tuberías industriales.

20 Para sistemas de tuberías sin presión, se necesita una alta rigidez para proporcionar suficiente resistencia, por ejemplo, a la presión del suelo. Normalmente, los productos de polipropileno de alta rigidez están basados en materiales de alto peso molecular que a menudo están nucleados mediante la adición de agentes de nucleación, es decir, la cristalización comienza a una mayor temperatura y la velocidad de cristalización es elevada. Sin embargo, en los polímeros de alto peso molecular la tendencia de las cadenas poliméricas a orientarse es más pronunciada. Como consecuencia, estos polímeros de alto peso molecular darán como resultado una gran merma en el proceso, ya que las cadenas poliméricas orientadas tienden a regresar al estado no orientado cuando la masa fundida sale del molde o del cabezal del molde del extrusor. Ya que la merma normalmente aumenta con el aumento de la velocidad de extrusión, esto supone una restricción significativa de la velocidad de producción.

25 Además, debido a la tendencia de los polímeros de alto peso molecular a estar orientados, la tensión residual en el producto final aumenta debido a la rápida cristalización del material de alto módulo si se aplica el enfriamiento antes de que el material se pueda recuperar después de la orientación en la masa fundida, mientras que las propiedades de superficie, tal como la lisura de la superficie son malas. Sin embargo, las propiedades de superficie del polímero final son relevantes para la resistencia a la entalladura del producto final. Por tanto, las superficies de las tuberías que presentan imperfecciones y/o ralladuras dan como resultado una resistencia a la entalladura muy baja.

30 Para aumentar la velocidad de salida del extrusor (por ejemplo, para producción de tuberías), sería preferente un polímero de alta capacidad de fluidez. Además, a una velocidad de salida específica la presión del producto fundido y la temperatura de la masa fundida al final del extrusor deben estar en un nivel bajo, pero también suficientemente altas para asegurar una buena homogeneidad de la masa fundida (por ejemplo, normalmente superior a 190°C para el polipropileno). Cuando aumenta la salida del extrusor, la presión de la masa fundida y por tanto la temperatura de la masa fundida aumentan sobre la base de las restricciones del flujo, es decir, el molde o el cabezal del molde. En relación a la presión de la masa fundida, las restricciones resultan del equipo extrusor en el que a una alta temperatura de la masa fundida es más probable que ocurra la degradación del polímero. Para mejorar la capacidad de fluidez, la masa fundida polimérica debe ser de baja viscosidad, por ejemplo, reduciendo el peso molecular. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, es preferente alto peso molecular para lograr alta rigidez. Además, mediante el uso de un material de baja viscosidad, las propiedades mecánicas resultantes no son usualmente suficientes para reunir los requerimientos tal como se define en las normas internacionales, tales como EN 1852, prEN13476. Normalmente, los valores de caudal de masa fundida de los polímeros para aplicaciones de tuberías sin presión se mantienen a un nivel bajo para cumplir con los requerimientos de la norma.

35 Tal como se ha explicado anteriormente, para obtener una velocidad de salida específica será preferente una temperatura menor de la masa fundida. Sin embargo, una temperatura de la masa fundida demasiado baja normalmente da como resultado peores propiedades de superficie, por ejemplo, mala lisura de la superficie y como consecuencia de la misma, peores propiedades mecánicas, por ejemplo, baja resistencia a la entalladura.

40 Por lo tanto, aún existe una necesidad de composiciones basadas en polipropileno para tuberías que presentan una procesabilidad mejorada mientras mantienen las propiedades mecánicas en un nivel alto. Considerando los problemas mencionados anteriormente, es un objetivo de la presente invención dar a conocer una composición en base a polipropileno para tuberías que pueden procesarse a menor temperatura de la masa fundida y/o presión de la masa fundida, pero aún dando como resultado un material de alta rigidez, excelentes propiedades de superficie como lisura de la superficie elevada, buenas propiedades a largo plazo, alta resistencia a la entalladura y altos valores de impacto a baja temperatura.

ES 2 331 189 T3

Estos objetivos se resuelven dando a conocer una composición polimérica, que comprende

- (i) una matriz basada en polipropileno que comprende, como mínimo, un copolímero aleatorio de polipropileno preparado mediante copolimerización de propileno con un comonomero de olefina, en la que la cantidad de unidades de comonomero de olefina dentro de la matriz es de 0,2% en peso a 5,0% en peso, en base al peso de la matriz basada en polipropileno, y
- (ii) un copolímero elastomérico de polipropileno y, como mínimo, un comonomero de olefina, presentando la composición polimérica un módulo de almacenamiento G' a un módulo de pérdida $G'' = 5$ kPa de $G'(5$ kPa) ≤ 3100 Pa, medido a 220°C y un modulo de tracción de, como mínimo, 1350 MPa, medido según la norma ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C.

Una característica esencial de la presente invención es la presencia de un copolímero aleatorio de polipropileno preparado mediante copolimerización de propileno con un comonomero de olefina. Como se explicará posteriormente, la matriz basada en polipropileno puede ser de un copolímero aleatorio de polipropileno sólo o puede, opcionalmente, comprender otros componentes poliméricos, tales como, un homopolímero de de polipropileno o un segundo polímero aleatorio de polipropileno.

De acuerdo con la presente invención, la matriz basada en polipropileno necesita tener una cantidad de unidades de comonomero de olefina que se originan de uno o más componentes de copolímero aleatorio dentro del intervalo de 0,2% en peso a 5% en peso.

Como ya se ha indicado anteriormente, un copolímero aleatorio es uno de los tres tipos principales de polipropileno. En general, un copolímero aleatorio de polipropileno se obtiene cuando el polipropileno se polimeriza con, como mínimo, un comonomero, de manera que da como resultado una distribución aleatoria o estadística del comonomero en la cadena polimérica. La cantidad y tipo de comonomero tiene una influencia significativa en varias propiedades tales como el comportamiento en la cristalización, la rigidez, el punto de fusión o la capacidad de fluidez de la masa de polímero fundida. Para solucionar estos objetivos de la presente invención, en particular, para dar a conocer un equilibrio mejorado entre la procesabilidad y las propiedades mecánicas, es necesario mantener la cantidad de unidades de comonomero de olefina que se originan a partir del copolímero aleatorio de polipropileno dentro del intervalo dado anteriormente.

En una realización preferente, la matriz basada en polipropileno tiene una cantidad de unidades de comonomero de olefina dentro del intervalo de 0,2% en peso a 4,0% en peso. En otras realizaciones preferentes, la cantidad de unidades de comonomero de olefina dentro de la matriz es de 0,5% en peso a 3% en peso, de 0,5% en peso a 2% en peso o de 0,5% en peso a 1,5% en peso.

El comonomero de olefina se selecciona preferentemente entre etileno, alfaolefinas de C_4 a C_{10} tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno o mezclas de los mismos. El etileno es el comonomero preferente.

Cuando el etileno se utiliza como comonomero de olefina, su cantidad dentro de la matriz basada en polipropileno está preferentemente dentro del intervalo de 0,2 a 5,0% en peso, más preferentemente de 0,2% en peso a 4,0% en peso, aún más preferentemente de 0,4% en peso a 3,0% en peso y lo más preferentemente de 0,6% en peso a 2,0% en peso.

En el caso de que la matriz este hecha solamente de copolímero aleatorio, los intervalos mencionados anteriormente corresponden a la cantidad de unidades de comonomero en el copolímero aleatorio. Sin embargo, si están presentes otros componentes en la matriz basada en polipropileno, el copolímero aleatorio puede tener una cantidad de unidades de comonomero de olefina por encima del intervalo mencionado anteriormente.

En una realización preferente, la matriz basada en polipropileno es unimodal. En dicho caso, la matriz está preparada preferentemente de copolímero aleatorio de polipropileno solamente. Sin embargo, puede además comprender uno o más componentes poliméricos adicionales que tienen un peso molecular adaptado al peso molecular del copolímero aleatorio, de manera que mantenga la distribución de peso molecular unimodal.

De acuerdo con otra realización preferente, la matriz basada en polipropileno es multimodal, por ejemplo, bimodal.

La expresión "multimodal" utilizada en este documento se refiere a la modalidad del polímero, es decir, la forma de su curva de distribución de peso molecular, que es la gráfica de la fracción de peso molecular como función de su peso molecular. Tal como se explicará más adelante, los componentes del polímero de la presente invención se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales utilizando reactores en configuración en serie y operando a diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular. Cuando las curvas de distribución de peso molecular de esas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular del polímero final, esa curva puede mostrar dos o más máximos o como mínimo, ampliarse claramente cuando se compara con las curvas de las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas consecutivas, se denomina bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

ES 2 331 189 T3

Como ya se ha indicado anteriormente, la matriz basada en polipropileno, puede comprender otros componentes poliméricos, en particular para obtener una matriz multimodal.

5 Preferentemente, la matriz basada en polipropileno comprende además un homopolímero de polipropileno. Dentro del contexto de la presente invención, un homopolímero de polipropileno se define como un polímero que comprende más de 99,8% en peso, preferentemente más de 99,9% en peso, aún más preferentemente más de 99,99% en peso de unidades de propileno.

10 Si están presentes otras unidades que no son propileno, esto origina preferentemente una olefina tal como etileno.

El homopolímero de polipropileno puede ser unimodal o multimodal.

15 En una realización preferente, la fracción de homopolímero de polipropileno presenta un caudal de masa fundida $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$ de menos de 20 g/10 min. En general, el caudal de masa fundida se refiere a la capacidad de fluidez de la masa polimérica fundida a una temperatura específica cuando se somete a una carga específica. Altos valores de caudal de masa fundida indican una masa polimérica fundida de baja viscosidad y viceversa.

20 Tal como se explicará posteriormente en mayor detalle, si está presente un homopolímero de polipropileno, puede prepararse en una primera etapa, es decir, antes de preparar el copolímero aleatorio de polipropileno y el copolímero elastomérico, o en una etapa posterior. Si se prepara en una etapa posterior, el homopolímero puede mezclarse en el reactor con el copolímero aleatorio preparado anteriormente, dando como resultado, de esta manera, una matriz en la que sólo puede determinarse el caudal de masa fundida total y no el caudal de masa fundida de cada componente de la mezcla. Sin embargo, aún si se obtiene como una mezcla en el reactor, el $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$ del homopolímero de polipropileno se refiere a una fracción pura de homopolímero. En otras palabras, es el valor del caudal de masa fundida del homopolímero de polipropileno que se habrá obtenido si se polimeriza sin la presencia de otros componentes.

25 En otras realizaciones preferentes, la fracción de homopolímero de polipropileno presenta un caudal de masa fundida $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$ de menos de 10 g/10 min, menos de 5 g/10 min o aún menos de 3 g/10 min.

30 Preferentemente, el peso molecular promedio del copolímero aleatorio de polipropileno es mayor que el peso molecular promedio del homopolímero de polipropileno, si está presente.

35 En otra realización preferente, la matriz basada en polipropileno comprende una segunda fracción de copolímero aleatorio de polipropileno, ya sea como una alternativa al homopolímero de polipropileno o junto con el homopolímero, en la que ambos copolímeros aleatorios difieren en sus cantidades de unidades de comonomero de olefina. Por supuesto, la cantidad de unidades de comonomero de olefina de cada fracción de copolímero aleatorio de polipropileno tiene que seleccionarse de manera que dé como resultado una matriz basada en polipropileno con un contenido de comonomero de olefina de 0,2 a 5% en peso.

40 Otra característica esencial de la composición polimérica de la presente invención es la presencia de un copolímero elastomérico de polipropileno, y como mínimo, un comonomero de olefina. La presencia de dicho copolímero de propileno elastomérico mejora el desempeño de impacto del polímero final. Las condiciones para la copolimerización están dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de gomas de etileno-propileno (EPM). Las condiciones típicas se dan a conocer, por ejemplo, en la Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de los Polímeros, 45 segunda edición, vol. 6, p. 545-558 ("Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"). Se obtiene un producto elastomérico cuando el contenido de comonomero del polímero está dentro de cierto intervalo.

50 Comonomeros de olefina adecuados a ser polimerizados con propileno pueden seleccionarse entre etileno, alfa olefinas de C_4 a C_{10} , tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno o mezclas de los mismos. Preferentemente se utiliza etileno.

Preferentemente, el copolímero elastomérico contiene unidades de comonomero de olefina en una cantidad de 10 a 70% en peso, más preferentemente de 20 a 50% en peso, en base al peso del copolímero elastomérico.

55 Cuando se utiliza etileno como comonomero de olefina, el copolímero elastomérico preferentemente contiene unidades de etileno en una cantidad de 10 a 70% en peso, en base al peso del copolímero elastomérico. En otras realizaciones preferentes, la cantidad de unidades de etileno en el copolímero elastomérico es de 10% en peso a 60% en peso, de 20% en peso a 55% en peso, de 25% en peso a 50% en peso o de 30% en peso a 50% en peso.

60 Tal como se ha indicado anteriormente, la presencia de un copolímero elastomérico de etileno propileno mejora las propiedades de impacto, tal como se ha determinado, por ejemplo, mediante la medición de la resistencia al impacto con entalla Charpy. Sin embargo, si la cantidad de copolímero elastomérico en la composición polimérica final es muy alta, esto puede tener un efecto perjudicial sobre otras propiedades como la rigidez o la procesabilidad.

65 Preferentemente, la composición polimérica de la presente invención comprende una cantidad de copolímero elastomérico dentro del intervalo de 5% en peso a 30% en peso, en base al peso de la composición polimérica. En otras realizaciones preferentes, la cantidad de copolímero elastomérico en la composición polimérica final es de 7% en peso a 20% en peso o de 10% en peso a 15% en peso.

ES 2 331 189 T3

De acuerdo con otra característica esencial de la presente invención, la composición polimérica presenta un módulo de almacenamiento G' a un módulo de pérdida $G'' = 5$ kPa, de $G' (5 \text{ kPa}) \leq 3100$ Pa, medido a 220°C . Con un módulo de almacenamiento de 3100 Pa o menos, la merma del proceso, la resistencia residual, la lisura de la superficie y la resistencia a la entalladura, así como la resistencia al impacto pueden mejorarse aún más. Es sorprendente como una reducción en la elasticidad de la masa fundida (es decir, el módulo de almacenamiento) normalmente tiene un efecto perjudicial en la resistencia a la entalladura y en la resistencia al impacto, en particular a bajas temperaturas.

El módulo de almacenamiento G' está relacionado a la distribución de peso molecular. En general, los valores del módulo de almacenamiento aumentan con el aumento del peso molecular. Sin embargo, G' es también altamente dependiente de la forma de la curva de distribución de peso molecular. En particular, es una medida del extremo de alto peso molecular de la distribución de peso molecular.

En una realización preferente, la composición polimérica presenta un módulo de almacenamiento G' a un módulo de pérdida G'' de kPa, de $G' (5 \text{ kPa}) \leq 2900$ Pa, más preferentemente 2700 Pa o menos, aún más preferentemente 2500 Pa o menos y lo más preferente 2300 Pa o menos, medido a 220°C .

Para tener una rigidez elevada, la composición polimérica presenta un módulo de tracción de, como mínimo, 1350 MPa. En realizaciones preferentes, la composición polimérica de la presente invención presenta un módulo de tracción de, como mínimo, de 1400 MPa, como mínimo, de 1475 MPa, como mínimo, de 1500 MPa o como mínimo, de 1600 MPa.

En un ensayo denominado Rheotens, una hebra fundida, por ejemplo, generada por extrusión, se alarga dejándola caer con una aceleración definida. Se registra la fuerza de arrastre como una función de la velocidad de caída. Los valores máximos de la fuerza de arrastre y la velocidad de caída, es decir $F_{\text{máx}}$ y $v_{\text{máx}}$, en la rotura de la hebra indican la resistencia y la estirabilidad de la masa fundida. Las curvas obtenidas mediante el ensayo Rheotens de diferentes polímeros, reflejan de manera muy sensible un cambio en la distribución de peso molecular, la estructura de la fase (por ejemplo, el grado de ramificación de cadena larga) y la velocidad de cristalización. Otros detalles del ensayo Rheotens en general pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento EP-A-1301343.

En una realización preferente, la composición polimérica tiene una proporción de estiramiento $V_{\text{máx}}$ con la resistencia de la masa fundida $F_{\text{máx}}$ de más de $2,1 \text{ mm/s} \cdot \text{cN}$, medido según el ensayo Rheotens a una temperatura de extrusión de 200°C . Más preferentemente, una proporción de estiramiento $V_{\text{máx}}$ con la resistencia de la masa fundida $F_{\text{máx}}$ de la composición polimérica en el ensayo Rheotens de más de $2,5 \text{ mm/s} \cdot \text{cN}$, aún más preferentemente más de $2,7 \text{ mm/s} \cdot \text{cN}$.

Con el ensayo Rheotens es posible caracterizar la capacidad de un material para llenar eficientemente un molde, lo cual es una propiedad muy relevante, por ejemplo, en el proceso de fabricación de tuberías de pared simple o pared doble (mediante vacío y/o aire a presión) antes o durante el enfriamiento y la cristalización en los bloques de molde. Por lo tanto, teniendo una pequeña fuerza combinada con una buena capacidad de alargamiento, el llenado del molde será rápido y eficiente, proporcionando una buena procesabilidad. También es beneficioso tener una fuerza baja en general siempre y cuando el alargamiento sea suficiente para el llenado del molde, es decir, antes de que el material cristalice y se rompa tal como se ha visto en el ensayo de Rheotens.

En una realización preferente, la composición polimérica tiene una fuerza de arrastre F de 60 cN o menos a una velocidad $v = 80 \text{ mm/s}$ en el ensayo Rheotens a una temperatura de extrusión de 200°C . Más preferentemente, la fuerza de arrastre F a una velocidad $v = 80 \text{ mm/s}$ es de 50 cN o menos, aún más preferentemente 40 cN o menos y lo más preferentemente de 35 cN o menos.

En otra realización preferente la composición polimérica tiene una v de estirabilidad de 40 mm/s o más a una fuerza de arrastre $F = 20 \text{ cN}$ en el ensayo Rheotens a una temperatura de extrusión de 200°C . Más preferentemente, la estirabilidad v a una fuerza de arrastre $F = 20 \text{ cN}$ es 50 mm/s o más, aún más preferentemente 60 mm/s o más.

Para obtener un buen equilibrio entre la capacidad de fluidez y las propiedades mecánicas de la masa fundida, la composición polimérica preferentemente presenta un caudal de masa fundida $\text{MFR}_{2,16}^{\text{kg}/230^\circ\text{C}}$ dentro del intervalo de $0,2$ a $10 \text{ g}/10 \text{ min}$, más preferentemente de $0,25$ a $8 \text{ g}/10 \text{ min}$, aún más preferentemente de $0,4$ a $6,5 \text{ g}/10 \text{ min}$ y lo más preferente de $0,5$ a $5 \text{ g}/10 \text{ min}$.

La composición polimérica preferentemente tiene un índice de polidispersidad PI , que es un indicador de la amplitud de la distribución de peso molecular, de $2,5$ a $6,0$. En otras realizaciones preferentes, el PI está dentro del intervalo de $3,0$ a $5,0$; de $3,0$ a $4,5$ ó de $3,0$ a $4,0$. El índice de polidispersidad PI se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{PI} = 10^5 \text{ Pa}/G_c$$

en la que G_c en Pa es el módulo de cruzamiento en el que $G' = G'' = G_c$, G' y G'' indican el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, respectivamente.

ES 2 331 189 T3

Las mediciones se han realizado según la norma ISO 6421-10. Las mediciones se realizaron a 220°C en un reómetro Physica MCR 300 con un accesorio placa-placa, el diámetro de la placa es de 25 mm y la distancia entre las placas de 1,8 mm.

5 Además de los dos componentes analizados anteriormente, la composición polimérica puede comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos, rellenos y agentes reforzadores.

10 Como aditivos, pueden mencionarse los siguientes: agentes de nucleación, estabilizadores de calor y de proceso, pigmentos y otros agentes colorantes que incluyen negro de carbón. En dependencia del tipo de aditivo estos pueden añadirse en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, en base al peso de la composición polimérica.

15 En una realización preferente, la composición polimérica comprende de 0,05 a 3% en peso, en base al peso de la composición polimérica, de 1 o más agentes de nucleación alfa tales como talco, compuestos vinílicos polimerizados tales como polivinil ciclohexano, dibencilideno sorbitol, benzoato de sodio y di(alquibencilideno)sorbitol. Excepto el talco, el agente de nucleación alfa se adiciona usualmente en pequeñas cantidades de 0,0001 a 1% en peso, más preferentemente, de 0,001 a 0,7% en peso. Ya que el talco puede actuar como agente de nucleación y como relleno, puede adicionarse en cantidades mayores. Cuando se adiciona como un agente de nucleación, el talco es preferentemente añadido en una cantidad de 0,05 a 3% en peso, más preferentemente de 0,1 a 2% en peso, en base al peso molecular de la composición polimérica. Otros detalles sobre estos agentes de nucleación pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento WO 99/24479 y el documento WO 99/24501.

20 La presente invención también da a conocer un proceso para la preparación de la composición polimérica descrita anteriormente. El proceso de la presente invención comprende las siguientes etapas en cualquier secuencia:

- 25 (i) copolimerización de propileno con un comonomero de olefina que da como resultado un copolímero aleatorio de polipropileno, y
- (ii) copolimerización de propileno con un comonomero de olefina que da como resultado un copolímero elastomérico.
- 30

Ya que el copolímero aleatorio de polipropileno está presente en una mayor cantidad, actúa como una matriz dentro de la cual se incluye el copolímero elastomérico para mejorar las propiedades de impacto.

35 Preferentemente, las etapas de reacción (i) y/o (ii) se llevan a cabo en, como mínimo, un reactor de bucle y/o, como mínimo, un reactor de fase gaseosa.

Es preferente tener la secuencia (i) → (ii).

40 La cantidad y velocidad de alimentación de comonomero de olefina alimentado al reactor para la copolimerización con propileno son tales que la matriz basada en polipropileno tiene una cantidad de unidades de comonomero de olefina de 0,2 a 5% en peso, en base al peso de la matriz. Preferentemente, se utiliza etileno como comonomero de olefina.

45 Cuando la matriz se fabrica solamente de copolímero aleatorio, la cantidad de unidades de comonomero de olefina en la matriz corresponde a la cantidad de unidades de comonomero de olefina en el copolímero aleatorio. Sin embargo, la matriz puede incluir otros componentes poliméricos, tal como ya se ha descrito anteriormente.

50 De acuerdo a una realización preferente, la primera etapa de reacción se lleva a cabo en un reactor de bucle, ésta etapa también comprende, como mínimo, un reactor de fase gaseosa, al cual se transfiere el producto del reactor de bucle para continuar la polimerización. Preferentemente, cualquier medio de reacción utilizado y cualquiera de los reactivos que no reaccionaron, como mínimo, son parcialmente extraídos antes de transferir los componentes poliméricos, tal como se mencionó anteriormente.

55 En otra realización preferente, la primera etapa de proceso se lleva a cabo en un reactor de bucle, opcionalmente seguida por otra polimerización en un reactor de fase gaseosa y la segunda etapa de proceso y opcionalmente otras etapas de proceso se llevan a cabo en reactores de fase gaseosa separados.

60 Para la presente invención, pueden utilizarse los reactores de bucle y de fase gaseosa convencionales que son comúnmente conocidos en el sector técnico relevante.

En una realización preferente, las condiciones de reacción se seleccionan de manera que den como resultado un copolímero aleatorio de polipropileno unimodal. Por supuesto, cuando la matriz en base a polipropileno se prepara solamente del copolímero aleatorio, se obtiene una matriz unimodal.

65 Sin embargo, dentro de la presente invención, es posible también efectuar la polimerización del copolímero aleatorio bajo condiciones que den como resultado un polímero multimodal, por ejemplo, bimodal. Esto se logra preferentemente utilizando un reactor de bucle en configuración en serie con uno o más reactores de fase gaseosa.

ES 2 331 189 T3

Preferentemente, el proceso de la presente invención comprende una etapa adicional (iii) para la homopolimerización de polipropileno. Cuando se utiliza dicha etapa de homopolimerización de polipropileno, las etapas del proceso se llevan a cabo preferentemente en la secuencia (i)→(iii)→(ii) o la secuencia (iii)→(i)→(ii).

5 Si se prepara primero el homopolímero de polipropileno, las condiciones de reacción se seleccionan de manera que presente una MFR_{2,16 kg/230°C} de menos de 20 g/10 min para el homopolímero.

Utilizando un reactor de bucle y, como mínimo, un reactor de fase gaseosa en una configuración en serie y trabajando a diferentes condiciones, se puede obtener un homopolímero de polipropileno multimodal. (por ejemplo, bimodal).
10 Sin embargo, dentro del contexto de la presente invención, el homopolímero de polipropileno puede también ser unimodal.

Como alternativa, se prepara primeramente el copolímero aleatorio de polipropileno. Otra vez, la polimerización se puede efectuar utilizando sólo un reactor de bucle o un reactor de bucle en configuración en serie, como mínimo, con un reactor de fase gaseosa, dando como resultado esta última configuración un copolímero aleatorio de polipropileno multimodal (por ejemplo, bimodal).
15

Preferentemente, un reactor de bucle para preparar un homopolímero o copolímero aleatorio de polipropileno funciona a una temperatura de 50°C a 100°C y a una presión de 3000 kPa a 5500 kPa. En una realización preferente, como mínimo, un reactor de bucle funciona bajo condiciones supercríticas. Como ejemplo, las condiciones supercríticas pueden comprender una temperatura de, como mínimo, 92°C y una presión de, como mínimo, 4600 kPa.
20

Preferentemente, un reactor de fase gaseosa para preparar un homopolímero o copolímero aleatorio de polipropileno funciona a una temperatura de 50°C a 100°C y a una presión de 1500 kPa a 4000 kPa.
25

Para mejorar aún más el equilibrio entre la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la composición polimérica, se puede seleccionar una división específica entre una primera etapa de proceso que produce un primer componente y una segunda etapa de proceso que produce un segundo componente. La división indica la proporción en peso entre diferentes componentes poliméricos preparados en etapas de reacción diferentes.
30

Preferentemente, la división entre la etapa de proceso (i) y la etapa de proceso (ii), independientemente de su secuencia, es de 95:5 a 70:30, más preferentemente de 95:5 a 80:20 y aún más preferentemente de 95:5 a 85:15.

Cuando se utiliza una etapa de homopolimerización de polipropileno (iii), la división entre las etapas de proceso combinadas (i) y (iii) y la etapa de proceso (ii) es de 95:5 a 70:30, más preferentemente de 95:5 a 80:20 y aún más preferentemente de 95:5 a 85:15.
35

Como catalizador para la preparación del homopolímero de polipropileno y/o copolímero aleatorio de polipropileno, se puede utilizar cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que sea capaz de catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500-10.000 kPa, en particular 2.500-8000 kPa y a una temperatura de 40-110°C, en particular 60-110°C.
40

Preferentemente, el catalizador comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento que se puede utilizar a temperaturas de polimerización elevadas de 80°C o más.
45

De manera general, el catalizador Ziegler-Natta utilizado en la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador, un donador externo, conteniendo principalmente el componente catalizador del sistema catalizador magnesio, titanio, halógeno y un donador interno. Los donadores de electrones controlan las propiedades estereoespecíficas y/o mejoran la actividad del sistema catalizador. Son conocidos en la técnica numerosos donadores de electrones que incluyen éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos y alcoxisilanos.
50

Preferentemente, el catalizador Ziegler-Natta comprende un donador de electrones.

Preferentemente, el catalizador comprende un compuesto de metal de transición como componente procatalizador. El compuesto de metal de transición se selecciona del grupo que comprende compuestos de titanio que tienen un grado de oxidación de 3 ó 4, compuestos de vanadio, compuestos de circonio, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de tungsteno y compuestos de metales de tierras raras, siendo particularmente preferentes el tricloruro de titanio y el tetracloruro de titanio.
55

Es preferente utilizar catalizadores que puedan resistir las altas temperaturas que predominan en el reactor de bucle. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales para polimerización isotáctica de propileno presentan un límite de temperatura de operación de aproximadamente 80°C, por encima de la que se desactivan o pierden su estereoselectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede poner un límite práctico a la eficiencia de extracción de calor del reactor de bucle.
60

Un catalizador preferente a utilizar según la presente invención se da a conocer en el documento EP 591.224, que da a conocer un procedimiento de preparación de una composición procatalizadora a partir de dicloruro magnésico, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico que contiene, como mínimo, cinco átomos
65

ES 2 331 189 T3

de carbono. Según el documento EP 591.224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, en la que los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico cambian de lugar.

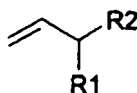
5 El dicloruro magnésico puede utilizarse como tal o puede combinarse con silicio, por ejemplo, absorbiendo el silicio con una solución o suspensión que contiene dicloruro magnésico. Preferentemente, el alcohol inferior utilizado puede ser metanol o etanol, particularmente etanol.

10 El compuesto de titanio utilizado en la preparación del procatalizador es, preferentemente, un compuesto de titanio orgánico o inorgánico, que presenta un estado de oxidación de 3 ó 4. También se pueden mezclar otros compuestos de metales de transición, tales como compuestos de vanadio, circonio, cromo, molibdeno y tungsteno con el compuesto de titanio. Usualmente, el compuesto de titanio es un haluro u oxihaluro, un haluro metálico orgánico o un compuesto orgánico de metal puro en el que sólo los ligandos orgánicos están unidos al metal de transición. Son particularmente preferentes los haluros de titanio, especialmente tetracloruro de titanio.

15 El grupo alcoxi del éster de ácido ftálico utilizado comprende, como mínimo, cinco átomos de carbono, preferentemente, como mínimo, ocho átomos de carbono. De esta manera, como éster se puede utilizar, por ejemplo, ftalato de propilhexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisodecilo y ftalato de ditridecilo. La relación molar del éster de ácido ftálico y haluro magnésico es preferentemente aproximadamente 0,2:1.

20 La transesterificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, seleccionando un par éster de ácido ftálico-alcohol inferior, que transesterifique el catalizador a una temperatura elevada de manera espontánea o mediante la ayuda de un catalizador, que no dañe la composición procatalizadora. Es preferente llevar a cabo la transesterificación a una temperatura que es 110-115°C, preferentemente 120-140°C.

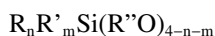
25 En una realización preferente, el sistema catalizador Ziegler-Natta se puede modificar mediante polimerización en presencia de un catalizador de un compuesto vinílico de fórmula



30 en la que R₁ y R₂ juntos forman un anillo de 5 ó 6 miembros saturado, insaturado o aromático o independientemente representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono y el catalizador modificado se utiliza para la preparación de la composición polimérica. El compuesto vinílico polimerizado puede actuar como agente de nucleación. Detalles adicionales acerca de esta modificación se dan a conocer en el documento EP 1.028.985.

35 Preferentemente, en el proceso tal como se describe en el presente documento se añade un agente de nucleación seleccionado entre talco, compuestos vinílicos polimerizados, dibencilideno.

40 El catalizador preparado mediante el método anterior se utiliza junto con un cocatalizador organometálico y con un donador externo. Generalmente, el donador externo presenta la fórmula



45 en la que

50 R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico;

55 R'' es metilo o etilo;

n es un número entero de 0 a 3;

60 m es un número entero de 0 a 3; y

n + m es de 1 a 3.

65 En particular, el donador externo se selecciona del grupo que comprende ciclohexil metilmetoxi silano (CHMMS), dicitopentil dimetoxi silano (DCPDMS), diisopropil dimetoxi silano, diisobutil dimetoxi silano y di t-butil dimetoxi silano.

ES 2 331 189 T3

Como cocatalizador se utiliza un compuesto de organoaluminio. El compuesto de organoaluminio se selecciona preferentemente del grupo que comprende trialquil aluminio, cloruro de dialquil aluminio y sesquicloruro de alquil aluminio.

5 Según la presente invención, dichos catalizadores se introducen usualmente sólo en el primer reactor. Los componentes del catalizador se pueden alimentar en el reactor por separado o de manera simultánea o los componentes del sistema catalizador pueden ser precontactados antes del reactor.

10 Dicho precontacto puede también incluir una prepolimerización del catalizador antes de alimentarlo al propio reactor de polimerización. En la prepolimerización, los componentes del catalizador se ponen en contacto durante un periodo de tiempo corto con un monómero antes de alimentarlo al reactor.

15 Tal como se mencionó anteriormente, en realizaciones preferentes el copolímero aleatorio y opcionalmente el homopolímero se preparan primero, mientras que el copolímero elastomérico se prepara en una etapa final. Preferentemente, el copolímero elastomérico se prepara en un reactor de fase gaseosa. Opcionalmente, se pueden utilizar dos o más reactores de fase gaseosa. El reactor o reactores de fase gaseosa para la preparación del elastómero pueden estar en configuración en serie con los reactores utilizados para la preparación del homopolímero y el copolímero aleatorio. Cuando se utiliza dicha configuración de reactores, el copolímero elastomérico se produce en presencia de la matriz de homopolímero/copolímero aleatorio y se dispersa en la misma.

20 Como alternativa, el copolímero elastomérico se puede preparar por separado y mezclar con la matriz basada en polipropileno en una etapa posterior.

25 En general, las condiciones para la preparación del copolímero elastomérico se encuentran dentro de los límites de las condiciones convencionales para la producción de gomas de etileno-propileno (EPM). Las condiciones típicas se dan a conocer, por ejemplo en la Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros ("Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"), segunda edición, vol. 6, p. 545-558. Se obtiene un producto elastomérico cuando el contenido de comonómero del polímero se encuentra dentro de cierto intervalo.

30 El sistema catalítico descrito anteriormente para la preparación del homopolímero de polipropileno y copolímero aleatorio puede ser utilizado además para la preparación del copolímero elastomérico.

35 La presente invención también da a conocer un tubo y accesorios de tuberías preparados a partir de la composición polimérica mencionada anteriormente, por ejemplo mediante extrusión o moldeo por inyección. La composición polimérica puede ser utilizada para tuberías a presión así como sin presión. Preferentemente, se utiliza en tuberías sin presión.

40 En particular, dentro del contexto de la presente invención se pueden mencionar tubos de pared lisa sólida y tubos de pared estructurada. Los tubos de pared estructurada comprenden, por ejemplo, tubos de capa única corrugada, tubos nervados, tubos de pared doble con secciones huecas, tubos multicapas con o sin secciones huecas o capas de espuma y tubos enrolladas en espiral con o sin secciones huecas con diseño liso o corrugado.

45 En general, los tubos con secciones delgadas, tanto tubos de pared lisa sólida de diámetros menores o tubos de pared estructurada con secciones delgadas son más sensibles a la formación de grietas. Además, debido a la estructura tridimensional de los tubos de pared estructurada se puede generar una tensión local elevada cuando se someten a condiciones de carga externa. Sin embargo, los tubos hechos de la composición polimérica de la presente invención presentan una alta resistencia a la entalladura y altos valores de impacto a baja temperatura.

50 El tubo de la presente invención preferentemente presenta una resistencia al crecimiento acelerado de grietas en la prueba de tubería entallada (NPT), según la norma ISO 13479 a 80°C y 4,2 MPa, como mínimo, de 50 h, más preferentemente, como mínimo, de 90 h, aún más preferentemente, como mínimo, de 130 h y lo más preferente, como mínimo, de 200 h.

55 Según una realización preferente, el tubo presenta una resistencia al impacto Charpy, medida según la norma ISO 179/1eA a -20°C, como mínimo, de 3,0 kJ/m², más preferentemente, como mínimo, de 4,0 kJ/m², aún más preferentemente, como mínimo, de 5,0 kJ/m² y lo más preferente, como mínimo, de 6,0 kJ/m².

60 La presente invención también da a conocer un artículo que presenta una rugosidad superficial R_a, medida según la norma ISO 4287 de menos de 18 μm, más preferentemente de menos de 14 μm, aún más preferentemente de menos de 10 μm y lo más preferente de menos de 6 μm.

Preferentemente, el artículo es un tubo, en particular uno de aquellos tubos mencionado anteriormente.

65 La presente invención se describe a continuación con más detalles haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

ES 2 331 189 T3

Ejemplos

1. Métodos de medición

5 (a) Caudal de masa fundida

El caudal de masa fundida se midió según la norma ISO 1133, tanto a 230°C y 2,16 kg (MFR_{2,16 kg/230°C}) o a 230°C y 10 kg (MFR_{10 kg/230°C}).

10 (b) Propiedades de tracción

El módulo de tracción se determinó según la norma ISO 527-2/1 B a 1 mm/min y 23°C.

15 (c) Resistencia a la entalladura

20 La resistencia a la entalladura se determinó en la prueba de tubería entallada según la norma ISO 13479 a 80°C y 4,2 MPa en un tubo de 32mm de diámetro con un grosor de pared de 3 mm, condición agua-en-agua. La tensión circunferencial (arco) se basa en las dimensiones de las tuberías no entalladas. El ligamento de la pared del tubo después del maquinado de cada entalla fue de 0,8 veces el grosor de la pared.

El extrusor de tubos utilizado para preparar el tubo para ser probado fue un extrusor de tubos convencional equipado con un cabezal para producir tubos de 32 mm de diámetro con un grosor de pared de 3,0 mm.

25 Diámetro del husillo del extrusor: 45 mm

Longitud del husillo: 30 * diámetro D (30 D)

Velocidad lineal: 6 m/min

30 RPM: Ajustada para dar la salida objetivo

Ajustes de temperatura: 180°C-220°C

35 (d) Módulo de almacenamiento G'

40 El módulo de almacenamiento G' se determinó en un reómetro dinámico a G'' = 5 kPa y 220°C. Las mediciones se realizaron en un reómetro Physica MCR 300 con un accesorio placa-placa, diámetro de placa 25 mm y una distancia entre las placas de 1,8 mm. El intervalo de frecuencia fue de 0,01-100 Hz a una temperatura de medición de 220°C. Todas las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

(e) Resistencia al impacto con entalla

45 La resistencia al impacto con entalla se determinó según la norma ISO 179/1eA a -20°C, en base a muestras moldeadas por compresión.

50 (f) Rugosidad superficial Rz

La rugosidad superficial Rz (promedio de 6 mediciones) se determinó según la norma ISO 4287 en la superficie interna de las muestras de tubo de 32 mm de diámetro.

55 (g) Ensayo Rheotens

60 El ensayo se realizó con un aparato Rheotens de Göttfert en una habitación estándar climatizada con temperatura ambiente controlada de 23°C. El aparato Rheotens se combina con una extrusora/bomba de fundido para alimentar de manera continua la hebra fundida. La temperatura de extrusión es de 200°C, se utiliza un molde capilar con un diámetro de 2 mm y una longitud de 6 mm y la aceleración de la hebra fundida que cae es 120 mm/s². La distancia entre el molde y las ruedas es 100 mm.

65 (h) Índice de polidispersidad PI

El índice de polidispersidad PI se calcula según la siguiente ecuación:

$$PI = 10^5 Pa/G_C$$

ES 2 331 189 T3

en la que G_C en Pa es el módulo de cruzamiento en el que $G' = G'' = G_C$.

Las mediciones se llevaron a cabo según la norma ISO 6421-10. Las mediciones se realizaron a 220°C. G' y G'' indican el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, respectivamente. Las mediciones se realizaron en un reómetro Physica MCR 300 con un accesorio placa-placa, diámetro de placa 25 mm y una distancia entre las placas de 1,8 mm.

Todas las propiedades mecánicas se determinaron en muestras preparadas 3 semanas \pm 2 días antes de la medición.

2. Materiales

Los ejemplos inventivos 1 y 2 han sido preparados utilizando dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa. La matriz basada en polipropileno comprende un copolímero aleatorio de polipropileno en combinación con un homopolímero de polipropileno en el que el copolímero aleatorio se prepara primero, seguido de la preparación del homopolímero. Se utilizó etileno como comonomero para el copolímero aleatorio y el elastómero.

En los ejemplos inventivos 3 y 4, se obtiene la matriz basada en polipropileno preparando un copolímero aleatorio de polipropileno en un reactor de bucle, seguido de la preparación de un homopolímero de polipropileno en un primer reactor de fase gaseosa. Posteriormente, el copolímero elastomérico se produce en un segundo reactor de fase gaseosa. Se utilizó etileno como comonomero para el copolímero aleatorio y el elastómero.

En los ejemplos inventivos 1, 2, 3 y 4, se utilizó un catalizador de tipo Ziegler-Natta que había sido modificado mediante transesterificación y polimerización de un compuesto vinílico tal como se describió anteriormente.

Los materiales de referencia se prepararon utilizando uno o dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa, tal como se muestra en la tabla 2. Los materiales de referencia presentan una matriz de homopolímero de polipropileno pura (es decir, sin unidades de comonomero de olefina dentro de la matriz) mezclada con un copolímero de etileno-propileno elastomérico. Se utilizó un catalizador de tipo Ziegler-Natta. Para Ref. 2, se utilizó un catalizador de tipo Ziegler-Natta que había sido modificado mediante transesterificación y polimerización de un compuesto vinílico tal como se describió anteriormente. Ref. 1 y Ref. 2 se nuclearon con talco < 1% en peso.

Otros detalles acerca del proceso de fabricación se muestran en las tablas 1-2.

TABLA 1

Parámetros de proceso de los ejemplos inventivos

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Tipo de reactor	bucle	bucle	bucle	bucle
Temp., °C	68	68	80	80
Tipo de reactor	bucle	bucle	fase gaseosa	fase gaseosa
Temp., °C	68	68	95	95
Tipo de reactor	fase gaseosa	fase gaseosa	fase gaseosa	fase gaseosa
Temp., °C	70	70	60	60

ES 2 331 189 T3

TABLA 2

Parámetros de proceso de los ejemplos de referencia

	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4
Donador	(1)	(1)	(2)	(2)
Tipo de reactor	bucle	bucle	bucle	bucle
Temp., °C	68	68	68	68
Tipo de reactor		bucle	bucle	bucle
Temp., °C		68	68	68
Tipo de reactor	Fase gaseosa	Fase gaseosa	Fase gaseosa	Fase gaseosa
Temp., °C	70	70	70	70
(1) di-ciclopentadienil-di-metoxisilano				
(2) ciclohexil-di-metoximetilsilano				

Las propiedades de las composiciones poliméricas se resumen en las tablas 3 y 4.

TABLA 3

Propiedades de las composiciones poliméricas inventivas

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
MFR _{2,16kg/230°C} , g/10 min	0,31	0,43	0,75	3,3
Modulo de tracción, MPa	1612	1530	1495	1413
Resistencia al impacto Charpy a -20°C, kJ/m ²	4,5	5,6	4,9	4,7
Módulo de almacenamiento G' (G''=5 kPa), Pa	2500	2609	2001	3087
Índice de polidispersidad PI	4,3	4,4	3,3	
Prueba de tubería entallada a 80°C y 4,2 MPa, h	227	236	154 R	150
	374	223	528 R	194
	promedio 300	promedio 230	promedio 341	promedio 172
R _z , µm	17	13	5	5
Contenido de C2 en la matriz, % en peso	0,4	0,6	1,2	1,2
Solubilidad total en xileno, % en peso	12,2	12,9	11,4	10,5
Proporción de estiramiento	2,8			

ES 2 331 189 T3

	v _{max} y resistencia de la masa fundida F _{max} , mm/s*cN				
5	Fuerza de arrastre F a v=80 mm/s, cN	29			
10	R: aún en marcha				

TABLA 4

Propiedades de los materiales de referencia

		Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4
20	MFR _{2,16kg/230°C} , g/10 min	0,27	0,27	0,84	0,3
25	Modulo de tracción, MPa	1429	1826	1360	1300
	Resistencia al impacto Charpy a -20°C, kJ/m ²	6,3	4,2	4,8	4
30	Módulo de almacenamiento G' (G''=5 kPa), Pa	2209	3007	2389	2612
35	Índice de polidispersidad PI	3,6	5,7	3,8	
40	Prueba de tubería entallada a 80°C y 4,2 MPa, h	85	110	36	64
		85	121	56	92
		promedio	promedio	promedio	promedio
		85	115	46	78
45	R _z , µm	17	>30 ⁽¹⁾	4	19
50	Contenido de C2 en la matriz, % en peso	0	0	0	0
55	Solubilidad total en xileno, % en peso	12	10	13	13
60	Proporción de estiramiento v _{max} y resistencia de la masa fundida F _{max} , mm/s*cN	2,1	1,2		1,4
	Fuerza de arrastre F a v=80 mm/s, cN	40	76		56
65	(1) valor real por encima del intervalo de medición del equipo				

ES 2 331 189 T3

Los resultados demuestran que se pueden obtener alta resistencia al entalle y alta resistencia al impacto cuando la matriz presenta una baja cantidad de unidades de comonomero de olefina dentro del intervalo definido anteriormente y el módulo de almacenamiento de la composición polimérica se mantiene por debajo de 3100 Pa. Incluso a valores elevados de MFR, que mejora la procesabilidad, la resistencia al entalle de los materiales inventivos está todavía en un nivel elevado (véase Ej. 3 y en particular Ej. 4) en los que el material de referencia de valor elevado de MFR (véase Ref.3) presenta una resistencia al entalle muy baja.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 331 189 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica, que comprende

(i) una matriz basada en polipropileno que comprende, como mínimo, un copolímero aleatorio de polipropileno, preparado mediante copolimerización de propileno con un comonómero de olefina, en la que la cantidad de unidades de comonómero de olefina dentro de la matriz es de 0,2% a 5% en peso, en base al peso de la matriz basada en polipropileno, y

(ii) un copolímero elastomérico de propileno y, como mínimo, un comonómero de olefina,

presentando la composición polimérica un módulo de almacenamiento G' a un módulo de pérdida $G''=5$ kPa de $G'(G''=5 \text{ kPa}) \leq 3100$ Pa, medido a 220°C y un módulo de tracción, como mínimo, de 1350 MPa, medido según la norma ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C.

2. Composición polimérica, según la reivindicación 1, en la que el comonómero de olefina del copolímero aleatorio de polipropileno se selecciona entre etileno, olefinas alfa C_4 a C_{10} o mezclas de los mismos.

3. Composición polimérica, según la reivindicación 2, en la que el comonómero de olefina es etileno.

4. Composición polimérica, según la reivindicación 3, en la que las unidades de comonómero de etileno en el copolímero aleatorio de polipropileno están presentes en una cantidad de 0,2 a 4% en peso, en base a la cantidad de matriz basada en polipropileno.

5. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la matriz basada en polipropileno es unimodal.

6. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo además la matriz basada en polipropileno un homopolímero de polipropileno.

7. Composición polimérica, según la reivindicación 6, en la que el homopolímero de polipropileno presenta un caudal de masa fundida $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$ de menos de 20 g/10 min.

8. Composición polimérica, según las reivindicaciones 6 ó 7, en la que la matriz en base a polipropileno es multimodal.

9. Composición polimérica, según la reivindicación 8, en la que el peso molecular promedio en peso del copolímero aleatorio de polipropileno es mayor que el peso molecular promedio en peso del homopolímero de polipropileno.

10. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el comonómero de olefina del copolímero elastomérico se selecciona entre etileno, olefinas alfa C_4 a C_{10} o mezclas de los mismos.

11. Composición polimérica, según la reivindicación 10, en la que el comonómero de olefina es etileno y el copolímero elastomérico comprende una cantidad de 10 a 70% en peso de unidades de comonómero de etileno.

12. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el copolímero elastomérico en una cantidad de 5% a 30% en peso.

13. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que $G'(G''=5 \text{ kPa}) \leq 2900$ kPa.

14. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una proporción de estiramiento v_{max} y resistencia de la masa fundida F_{max} de más de 2,1 mm/s*cN, medida según el ensayo Rheotens a una temperatura de extrusión de 200°C.

15. Composición polimérica, según la reivindicación 14, en la que la proporción de estiramiento y resistencia de la masa fundida es más de 2,5 mm/s*cN.

16. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una fuerza de arrastre F de 60 cN o menos a una velocidad $v = 80$ mm/s en el ensayo Rheotens a una temperatura de extrusión de 200°C.

17. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un caudal de masa fundida $MFR_{2,16 \text{ kg}/230^\circ\text{C}}$ en el intervalo de 0,2 a 10 g/10 min.

ES 2 331 189 T3

18. Proceso para preparar la composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende las siguientes etapas en cualquier secuencia:

5 (i) copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar lugar a un copolímero aleatorio de polipropileno, y

(ii) copolimerización de propileno con un comonómero de olefina para dar lugar a un copolímero elastomérico.

10 19. Proceso, según la reivindicación 18, en el que la etapa de proceso (i) y/o la etapa de proceso (ii) se llevan a cabo, como mínimo, en un reactor de bucle y/o, como mínimo, un reactor de fase gaseosa.

20. Proceso, según la reivindicación 18 ó 19, en el que las etapas del proceso se llevan a cabo en la secuencia siguiente: (i)→(ii).

15 21. Proceso, según una de las reivindicaciones 18 a 20, en el que la primera etapa del proceso se lleva a cabo en un reactor de bucle, seguida opcionalmente de otra polimerización en un reactor de fase gaseosa, y la segunda etapa de proceso y opcionalmente las etapas posteriores se llevan a cabo por separado en reactores de fase gaseosa.

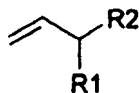
20 22. Proceso, según una de las reivindicaciones 18 a 21, que comprende además una etapa (iii) de homopolimerización de propileno.

23. Proceso, según la reivindicación 22, en el que las etapas del proceso se llevan a cabo tanto en la secuencia (i)→(iii)→(ii) o la secuencia (iii)→(i)→(ii).

25 24. Proceso, según una de las reivindicaciones 18 a 23, en el que la división entre la etapa de proceso (i), opcionalmente en combinación con la etapa de proceso (iii) y la etapa de proceso (ii), con independencia de su secuencia, es de 95 : 5 a 70 : 30.

30 25. Proceso, según una de las reivindicaciones 18 a 24, que utiliza un catalizador Ziegler-Natta que comprende un donador de electrones.

35 26. Proceso, según la reivindicación 25, en el que el catalizador Ziegler-Natta se modifica mediante polimerización en presencia del catalizador un compuesto vinílico de fórmula



40 en la que R₁ y R₂ juntos forman un anillo de 5 ó 6 miembros saturado, insaturado o aromático o independientemente representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono y el catalizador modificado se utiliza para la preparación de la composición polimérica.

45 27. Proceso, según una de las reivindicaciones 18 a 26, en el que se añade el agente de nucleación seleccionado entre talco, compuestos vinílicos polimerizados, dibencilideno sorbitol, benzoato sódico, di(alquibencilideno)sorbitol, o mezclas de los mismos.

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N° de publicación : ES 2 331 189 T3

② Número de solicitud: E 05010973

MODIFICACIÓN DEL FOLLETO DE PATENTE

Debido a la publicación de corrección de errores de la Oficina Europea de Patentes, folleto B9, boletín de fecha 07.07.2010, el párrafo de la página 8, líneas 42 y 43, del fascículo T3 queda como sigue:

Preferentemente, en el proceso tal como se describe en el presente documento se añade un agente de nucleación seleccionado entre talco, compuestos vinílicos polimerizados, dibencilideno, sorbitol, benzoato sódico, di(alquilbencilideno) sorbitol o mezclas de los mismos.