

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 161**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2012** **PCT/EP2012/054259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012** **WO12126759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2012** **E 12709068 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **15.05.2024** **EP 2686382**

54 Título: **Copolímero aleatorio de propileno-etileno**

30 Prioridad:

18.03.2011 EP 11158878

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
17.12.2024

73 Titular/es:

INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
Scheldelaan 482
2040 Antwerpen, BE

72 Inventor/es:

HALLOT, GAETANE y
VION, JEAN-MARC, ROLAND, GHISLAIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Copolímero aleatorio de propileno-etileno

La presente invención se refiere a composiciones de poliolefina termoplástica y artículos obtenidos a partir de las mismas. En particular, las composiciones descritas en la presente memoria a continuación son apropiadas para la producción de artículos moldeados que tienen buena rigidez y buenas propiedades de impacto, y también tienen buena transparencia.

Los homopolímeros de propileno tienen elevada resistencia al calor y las sustancias químicas, así como también propiedades mecánicas beneficiosas. No obstante, es necesario mejorar otras propiedades de los homopolímeros de propileno tales como resistencia a impacto, en particular a baja temperatura, flexibilidad/rigidez, claridad o turbidez para aplicaciones específicas.

Se sabe que las propiedades mecánicas tales como resistencia a impacto o las propiedades ópticas se pueden mejorar por medio de copolimerización de propileno con etileno u otras alfa-olefinas. Si estos comonomeros se distribuyen de forma aleatoria dentro de la cadena polimérica, se obtiene un copolímero aleatorio de propileno. Los copolímeros aleatorios de propileno se pueden usar en el moldeo por soplado, moldeo por inyección y aplicaciones de extrusión de película para la preparación de materiales tales como envases para alimentos, envases médicos y productos para el consumidor. Para aplicaciones específicas, se pueden requerir grandes cantidades de comonomero a incorporar en el polipropileno, por ejemplo, para proporcionar un material que tiene una elevada flexibilidad y suavidad, y también mayor resistencia a impacto: se sabe que la incorporación de comonomeros reduce la rigidez. Además, se mejoran las propiedades ópticas, así como la capacidad de sellado en los polipropilenos que tienen un contenido de monómero elevado.

El documento EP 2065407 A divulga generalmente copolímeros aleatorios de propileno destinados a presentar una adhesividad relativamente baja durante el proceso de polimerización, que comprenden una primera fracción que tiene un contenido de comonomero de un 0,5-6 % en peso y una segunda fracción que tiene un contenido de comonomero de un 5-12 % en peso. Además, se divulgan ejemplos específicos en los cuales la primera fracción de copolímero de propileno contiene un 3-4 % en peso de etileno y la segunda fracción contiene un 8-9 % en peso de etileno, siendo la relación de las fracciones de 50:50, siendo el contenido total de etileno de un 6 % en peso, y siendo el MFR total de 4-6 g/10 min.

El documento EP 2042552A divulga copolímeros aleatorios de propileno-etileno que tienen un contenido total de etileno de 1-10 % en peso, preferentemente no más de un 5 % en peso, y un MFR de 3-20 g/10 min, y que comprenden una mezcla de dos de los citados polímeros, uno que contiene un 0,5-8 % en peso de etileno, y el otro que siempre contiene más etileno. Se afirma que lo más preferido es que el contenido de etileno en los dos bloques no supere un 3,0 % en peso y un 4,0 % en peso respectivamente: en los Ejemplos el contenido de etileno más elevado en cada bloque es de un 3,2 % en peso. Se dice que las composiciones tienen buenas propiedades ópticas y mecánicas. No obstante, ninguno de los Ejemplos tiene un módulo flexural por encima de 900 Mpa. Se piensa que es al menos parcialmente debido a la diferencia relativamente pequeña en el contenido de C2 entre los dos bloques.

El documento EP 1788023A divulga un polímero multimodal apropiado para preparar películas o artículos orientados biaxialmente, que tienen un MFR de al menos 6 g/10 minutos y comprende una mezcla de un homopolímero o copolímero de polipropileno que contiene hasta un 5 % en peso de etileno y un copolímero de polipropileno que puede contener hasta un 10 % en peso de comonomero. Se divulga una amplia gama de relaciones de bloque, siendo el intervalo más preferido de 45:55-55:45. Todos los Ejemplos, menos uno, tienen un contenido máximo de etileno en el bloque por debajo de un 6 % en peso: la excepción (Ejemplo 7) es una mezcla de un homopolímero y un copolímero.

Se sabe a partir de la técnica anterior que una baja liberación de sustancias químicas resulta altamente deseable para los artículos a usar en contacto con los alimentos. El documento WO 03/046021 describe composiciones de poliolefina termoplástica apropiadas para producir artículos moldeados por inyección que tienen bajo contenido de resto apto para extracción con hexano; incluyendo dichas composiciones en su aspecto más amplio un polímero de propileno que tiene un índice de fluidez MFR de 3-30 g/10 minutos, que comprende un 50-90 % en peso de un copolímero de propileno que contiene 1-7 % en peso de unidades procedentes de etileno y 10-50 % en peso de un copolímero de propileno que contiene un 8-40 % en peso de unidades procedentes de etileno. El MFR del polímero de propileno final se obtiene sometiendo a degradación peroxidica una composición de precursor que tiene un valor de MFR bajo. No obstante, se sabe que el proceso de degradación peroxidica o "fisuración" tiene como resultado compuestos que tienen propiedades organolépticas pobres, así como pobre tenacidad.

El documento WO 2006/082144 divulga un polímero de propileno que tiene un MFR de 20-40 g/10 minutos que no se ha obtenido por medio de degradación peroxídica, y que comprende en su aspecto más amplio un 75-95 % en peso de un copolímero de propileno que contiene un 0,5-3 % en moles de unidades procedentes de etileno y un 5-25 % en peso de un copolímero de propileno que contiene un 25-45 % en moles de unidades procedentes de etileno.

Se han encontrado composiciones de copolímero de propileno que tienen un buen equilibrio de resistencia al impacto y tenacidad así como también buenas propiedades ópticas. Por consiguiente, en un primer aspecto la presente invención proporciona una composición de copolímero aleatorio que comprende

(A) 60-85 % en peso de un copolímero de propileno y de 0,1 a 2 % en peso de unidades procedentes de etileno; y

(B) 15-40 % en peso de un copolímero de propileno y de 7 a 17 % en peso de unidades procedentes de etileno, esta composición que tiene un contenido total de etileno de un 3 a un 4,5 % en peso, y un índice de fluidez de acuerdo con ISO 1133 (230C, 2,16 kg) de 10 a 120 g/10 min, y que tiene una temperatura de cristalización (T_c), como se mide por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) con una tasa de enfriamiento de 10°C/min, de más de 123°C.

Las composiciones de la invención tienen un equilibrio excelente de resistencia al impacto y rigidez, así como también buena resistencia térmica y velocidad de cristalización, en particular en comparación con composiciones similares que contienen más etileno en la fracción (A) y que tienen un MFR más bajo. La gran diferencia en el contenido de etileno entre los dos bloques en comparación con las composiciones descritas en el documento EP 2042552A aumenta la tenacidad de la composición, aumentando la separación de fases de los bloques y, de este modo, garantizando que se controle en gran medida la tenacidad por medio de la matriz (A), que tiene un contenido de etileno relativamente bajo en comparación con (B).

El MFR relativamente elevado también tiene como resultado una aptitud de procesado, que es particularmente importante para el moldeo por inyección. El equilibrio del contenido de etileno en las dos fracciones tiene como resultado unas propiedades ópticas relativamente buenas, al tiempo que el equilibrio de MFR entre las dos fracciones – relativamente elevado en la fracción más cristalina (A) y relativamente bajo en la fracción más de caucho (B) – puede conducir a niveles más bajos de fracciones aptas para extracción con hexano.

El valor de MFR de acuerdo con ISO 1133 de la composición está preferentemente entre 15 y 100 g/10 minutos, más preferentemente entre 20 y 80 g/10 minutos, y del modo más preferido entre 20 y 60 g/l.

En una realización de la invención, el índice de fluidez es de 50 a 120 g/10 minutos. En la presente realización, es preferible que el MFR del polímero de propileno final se obtenga sometiendo a degradación, preferentemente degradación mediante peróxido, una composición de precursor que tiene un valor de MFR bajo. En tal caso, las composiciones de polímero de precursor producidas en el proceso de polimerización tienen un valor de MFR que varía de 20 a 60 g/10 minutos. Las composiciones de precursor se someten después a un tratamiento de degradación química (reducción de viscosidad) de las cadenas poliméricas de acuerdo con procesos bien conocidos en la técnica con el fin de obtener el MFR requerido. La degradación química del polímero se lleva a cabo en presencia de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos. Los ejemplos de iniciadores de radicales apropiados que se pueden usar para esta finalidad incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)-hexano y 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,2,4,5,7,8,-hexoxonano. El tratamiento de degradación se lleva a cabo usando cantidades apropiadas de iniciadores de radicales libres, y preferentemente tiene lugar en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno. Los métodos, aparatos y condiciones de operación conocidas en la técnica se pueden usar para llevar a cabo este proceso. En la presente invención, la relación de MFR de la composición final tras la degradación con respecto a la de composición de precursor es preferentemente de 2:1 o menor.

En una realización alternativa de la invención, el índice de fluidez de acuerdo con ISO 1133 es de 10 a 60 g/10 minutos, preferentemente de 20 a 60 g/10 minutos. En la presente realización, es preferible que la composición no se haya sometido a ninguna forma de degradación con el fin de aumentar el valor de MFR.

La fracción (A) está preferentemente presente en la composición en una cantidad de un 65-83 % en peso, y más preferentemente de un 68-82 % en peso.

La fracción (B) está preferentemente presente en la composición en una cantidad de un 17-35 % en peso, y más preferentemente de un 18-32 % en peso.

El contenido de unidades procedentes de etileno en la fracción (A) es preferentemente de un 0,3-1,7 % en peso, y más preferentemente de un 0,8-1,5 % en peso.

El contenido de unidades procedentes de etileno en la fracción (B) es preferentemente de un 9-16 % en peso, y más preferentemente de un 10-15 % en peso.

5 El contenido de etileno tanto en la fracción (A) como en la composición total se mide por medio de FTIR. La proporción de la fracción (B) en la composición final viene determinada por la comparación del nivel de residuos de catalizador en la fracción (A) con el de la composición final (es decir la fracción (A) + la fracción (B)), con la consideración de que la fracción (B) está libre de residuos de catalizador, ya que no se ha añadido catalizador adicional durante la producción de la fracción (B). Similarmente, el contenido de etileno de la fracción (B) se calcula en base a la proporción de la fracción (B), el contenido de etileno de la fracción (A) y el contenido de etileno de la composición final.

10 La fracción (A) preferentemente tiene una viscosidad intrínseca $\eta(A)$ antes de cualquier tratamiento de degradación de 0,75-1,7 dg/l, preferentemente de 0,8-1,5 dg/l y más preferentemente de 0,9-1,3 dg/l.

La composición de la invención preferentemente tiene una viscosidad intrínseca η antes de cualquier tratamiento de degradación de 0,75-1,7 dg/l, más preferentemente de 0,9-1,5 dg/l y del modo más preferido de 1-1,3 dg/l.

15 La relación de viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B), $\eta(A)/\eta(B)$, antes de cualquier tratamiento de degradación, es preferentemente de 0,6-1,25, más preferentemente de 0,65-1,1 y del modo más preferido de 0,7-1.

La viscosidad intrínseca viene determinada en tetrahidronaftaleno a 135 °C.

20 Las composiciones de la presente invención preferentemente tienen una resistencia a impacto (Izod en probeta entallada de acuerdo con ISO 180/1 A o Charpy en probeta entallada de acuerdo ISO 179/1eA) de al menos 4,8 KJ/m² a 23 °C o al menos 2,8 KJ/m² a 0 °C.

Las composiciones de la presente invención preferentemente tienen un módulo flexural (medido de acuerdo con ISO 178) de al menos 1100 MPa.

25 Las composiciones de la presente invención preferentemente tienen valores de turbidez medidos sobre una placa moldeada por inyección de 2 mm por debajo de un 45 %. Los valores de turbidez se miden usando un medidor de turbidez "Haze-Guard plus" de BYK Garder referido en ASTM-D 1003.

30 La temperatura de cristalización (T_c) de las composiciones de la invención, medida por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) con una tasa de enfriamiento de 10 °C/minuto, está por encima de 123 °C. Esto puede representar una ventaja significativa en el procesado del material por medio de moldeo por inyección, donde un tiempo de enfriamiento más corto puede permitir un tiempo de ciclo más corto en el proceso.

35 Las composiciones de la presente invención preferentemente tienen un punto de reblandecimiento de Vicat (medido usado ISO306 bajo una carga 10 N) por encima de 130 °C. También tienen preferentemente un Atemperado por Distorsión Térmica (HDT, medido de acuerdo con ISO75-1&2, método B bajo una carga de 0,45 MPa) por encima de 85 °C. Ambas partículas indican una mejor resistencia térmica en comparación con los copolímeros aleatorios convencionales.

Es preferible que la suma $(C_2(B) \cdot W_B/\eta_B) + (C_2(A) \cdot W_A/\eta_A)$, en la que $C_2(B)$ y $C_2(A)$ son fracciones en peso de etileno de los componentes (B) y (A), respectivamente, W_B y W_A son fracciones en peso, con respecto a la composición total, de los componentes B y A respectivamente, no sea mayor de 3,6. Dichas composiciones pueden tener niveles reducidos de fracciones aptas para extracción con hexano.

40 En la composición de la presente invención, el resto de fracciones aptas para extracción con hexano es preferentemente menor que un 5,5 % en peso en hexano, en particular menor que un 4,5 % en peso. La fracción apta para extracción con hexano viene determinada de acuerdo con el método FDA 177, sección 1520, Anexo B) sobre el polímero formado en películas de 100 µm de espesor.

45 Los polímeros de propileno y las composiciones de polímero de propileno usadas para los artículos de la presente invención pueden también contener aditivos comúnmente empleados en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes de nucleación, agentes de clarificación, colorantes y cargas. En particular, la adición de agentes de nucleación aporta una mejora considerable en las propiedades físicas-mecánicas, tales como módulo flexural, temperatura de distorsión térmica (HDT), resistencia a la tracción en rendimiento y transparencia.

50 Los ejemplos de los agentes de nucleación son benzoato de p-terc-butilo y 1,3- y 2,4-dibencilidensorbitoles, y

1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-((4-propilfenil) metilen]-nonitol.

Los agentes de nucleación se añaden preferentemente en cantidades que varían de un 0,05 a un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 1 % en peso, y del modo más preferido de un 0,15 % a un 0,5 % en peso, con respecto al peso total.

- 5 El agente de clarificación está presente preferentemente en la composición en una cantidad de un 0,01 a un 0,6 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 0,5 % en peso, y más preferentemente de un 0,2 a un 0,4 % en peso. Un ejemplo de agente de clarificación es Millad NX-8000.

- 10 La adición de cargas inorgánicas, tales como talco, carbonato de calcio y fibras minerales, también aporta una mejora sobre ciertas propiedades mecánicas, tales como módulo flexural y HDT. El talco también tiene un efecto de nucleación.

Los copolímeros aleatorios de propileno de la invención se pueden preparar bajo condiciones de proceso conocidas por la persona experta para la preparación de copolímeros aleatorios. Es preferible que el copolímero aleatorio de propileno se produzca en un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 15 (i) preparar en una primera etapa un copolímero aleatorio de propileno, y
(ii) transferir el copolímero aleatorio de propileno a una segunda etapa en la que se continúa la (co)polimerización para preparar otro copolímero aleatorio de propileno. Con el proceso definido anteriormente, se puede producir un copolímero aleatorio de propileno/mezcla de copolímeros aleatorios de propileno.

- 20 En una realización alternativa, es posible preparar el segundo copolímero aleatorio de propileno en otra parte del mismo reactor como la usada para preparar el primer copolímero. Esto requiere la obtención de una concentración suficientemente elevada de comonómero e hidrógeno en esa parte del reactor.

- 25 Ventajosamente, los copolímeros aleatorios de propileno de la invención se producen en la fase gas. Los procesos de polimerización de olefinas en fase gas o fase de vapor se divulgan generalmente en "Polypropylene Handbook, pp. 293-298, Hanser Publications, NY (1996), y se describen de manera más completa en "Simplified Gas-Phase Polypropylene Process Technology" presentado en Petrochemical Review, Marzo, 1993.

- 30 Un sistema de reactor en fase gas puede funcionar como un reactor de flujo pistón en el que el producto no está sometido a retromezcla a medida que pasa a través del reactor, ya que las condiciones en una parte del reactor pueden ser diferentes de las condiciones en otra parte del reactor. Un ejemplo de sistema sustancialmente de flujo pistón es un sistema de lecho fluidizado, agitado y horizontal tal y como se describe en los documentos US 3957448; US 3965083; US 3971768; US 3970611; US 4129701; US 4101289; US 4130699; US 4287327; US 4535134; US 4640963; US 4921919; US 6069212; US 6350054 y US 6590131. Es preferible que el sistema de reactor usado para preparar las composiciones de la presente invención funcione como un reactor de flujo pistón.

- 35 La expresión "reactor de flujo pistón" se refiere a reactores para llevar a cabo un proceso de flujo de fluido sin mezcla forzada a un caudal tal que la mezcla tenga lugar sustancialmente solo en dirección transversal a la corriente de flujo. La agitación de la corriente del proceso puede resultar deseable, en particular cuando los componentes en forma de partículas están presentes; si se hace, la agitación se puede llevar a cabo de manera tal que no exista sustancialmente retro-mezcla. No se puede lograr un flujo pistón perfecto debido a que la difusión siempre conduce a cierta mezcla, siendo el régimen de flujo del proceso turbulento, no laminar. Dado que no se logran condiciones de flujo pistón perfectas en la práctica, en ocasiones, un sistema de reactor de flujo pistón se describe como que opera bajo condiciones sustancialmente de flujo pistón. Dependiendo de las condiciones de proceso de fabricación, se pueden controlar diversas propiedades físicas de los polímeros de olefina. Las condiciones normales que pueden variar incluyen temperatura, presión, tiempo de residencia, concentraciones de componente de catalizador y concentraciones de modificador de control de peso molecular (tal como hidrógeno).

- 50 El sistema de catalizador usado en el proceso es preferentemente un sistema de catalizador de Ziegler-Natta. Los sistemas de catalizador de Ziegler Natta normales contienen un componente de metal de transición (normalmente IUPAC un metal del Grupo 4-6), preferentemente un componente que contiene titanio, junto con un compuesto organometálico tal como especies de alquilo de aluminio. Un componente normal que contiene titanio preferido es un compuesto de haluro de titanio, basado en tetrahaluro de titanio o trihaluro de titanio, que puede estar sobre un soporte o combinado con otro material. Estos sistemas no se conocen bien en la técnica. Normalmente, el componente de metal de transición sólido también contiene un compuesto donante de electrones para favorecer la estereoespecificidad. El componente de catalizador de

polimerización de olefinas que contiene titanio sobre un soporte normalmente se forma haciendo reaccionar un haluro de titanio (IV), un compuesto orgánico donante de electrones y un compuesto que contiene magnesio. Opcionalmente, dicho producto de reacción que contiene titanio sobre un soporte puede tratarse de forma adicional o modificarse por medio de tratamiento químico con especies de ácido de Lewis o donantes de electrones adicionales.

Los compuestos que contienen magnesio apropiados incluyen haluros de magnesio; el producto de reacción de un haluro de magnesio tal como cloruro de magnesio o bromuro de magnesio con un compuesto orgánico, tal como un alcohol o un éster de ácido orgánico, o con un compuesto organometálico de metales de los Grupos 1, 2 o 13; alcoholatos de magnesio; o alquilos de magnesio.

Los sistemas apropiados de catalizador de titanio sobre soporte sólido se describen en el documento US 4866022, US 4988656, US 5013702, US 4990479 y US 5159021.

En un catalizador sobre soporte normal útil para la preparación de copolímeros de propileno de la presente invención, la relación molar de magnesio con respecto a titanio varía de 1:1 a 30:1, más preferentemente de 10:1 a 20:1. Los componentes de donante de electrones internos se incorporan normalmente en el componente de catalizador sólido sobre soporte en una cantidad total que varía de aproximadamente 1 mol por cada mol de titanio en el compuesto de titanio. Las cantidades normales de donante interno son de 0,01 a 1 mol por mol de titanio.

Preferentemente, el componente que contiene titanio sólido tiene un 1-6 % en peso de titanio, 10-25 % en peso de magnesio y un 45-65 % en peso de halógeno. Los componentes normales de catalizador sólido contienen 1-3,5 % en peso de titanio, 15-21 % en peso de magnesio y 55-65 % en peso de cloro.

Los compuestos donadores de electrones internos preferidos incluyen ésteres de ácidos aromáticos. Se prefieren los donantes de electrones de ácidos mono- y dicarboxílicos y halógeno, hidroxilo, y ácidos mono- y dicarboxílicos aromáticos con sustitución arilo-, aril-, alcoxi-, alquil- y oxo-. Entre estos, se prefieren los ésteres alquílicos de ácidos benzoico y halobenzoico en los que el grupo alquilo contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, tales como benzoato de metilo, bromobenzoato de metilo, benzoato de etilo, clorobenzoato de etilo, bromobenzoato de etilo, benzoato de butilo, benzoato de isobutilo, benzoato de hexilo y benzoato de ciclohexilo. Otros ésteres preferidos incluyen p-anisato de etilo y p-toluenato de metilo. Un éster aromático especialmente preferido es un éster de ftalato de di-alquilo en el que el grupo alquilo contiene de aproximadamente dos a aproximadamente diez átomos de carbono. Los ejemplos de éster de ftalato preferidos son diisobutilftalato, dietilftalato, etilbutilftalato y d-n-butilftalato. Otros donantes internos útiles son compuestos de diéter sustituidos, ésteres de ácido succínico sustituido, ácido glutárico sustituido, ácido malónico sustituido y ácidos maleico y fumárico sustituido.

Preferentemente, el componente de co-catalizador es un compuesto de organoaluminio que no contiene halógeno. Los compuestos de organoaluminio apropiados que contienen halógeno incluyen, por ejemplo, compuestos de alquilaluminio de fórmula AlR_3 , en la que R indica un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA) y triisobutilaluminio (TIBA).

También es preferible emplear uno o más modificadores externos, normalmente donantes de electrones, tales como silanos, ácidos minerales, derivados de chalcogenuro organometálicos de ácido sulfhídrico, ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos y sus mezclas.

Los donantes de electrones orgánicos útiles como modificadores externos para el sistema de co-catalizador anteriormente mencionado con compuestos orgánicos que contienen oxígeno, silicio, nitrógeno, azufre y/o fósforo. Dichos compuestos incluyen ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, silanos, aminas, óxidos de amina, amidas, tioles, diversos ésteres de ácido de fósforo y amidas. También se pueden usar las mezclas de donantes de electrones orgánicos.

De forma particular, se prefieren modificadores externos de silano aromáticos y alifáticos. Los silanos preferidos incluyen restos de hidrocarburos que contienen silanos sustituidos con alcoxi, arilo o alquilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono. De forma especial, se prefieren silanos que tienen la fórmula $Si(OR)_nR'^{4-n}$, en la que R y R' están seleccionados de forma independiente entre grupos alquilo C_1-C_{20} y cicloalquilo y $n = 1-4$. Los silanos preferidos incluyen isobutiltrimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, isobutilmetildimetoxisilano, isobutylisopropildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, diciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, t-butyl-trimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, isopropiltriethoxisilano, octiltriethoxisilano. Se pueden usar mezclas de silanos.

- Un sistema de catalizador normal para la polimerización o copolimerización de alfa olefinas se forma por combinación del catalizador que contiene titanio sobre soporte o componente de catalizador de la presente invención y un compuesto de alquil aluminio como co-catalizador, junto con al menos un modificador externo que normalmente es un donante de electrones y, preferentemente, es un silano. Es preferible que el componente que contiene titanio sólido se añada al primer reactor de un sistema de multi-reactor junto con, pero por separado, el componente de co-catalizador de alquilo de aluminio y componentes adicionales de modificador. La separación de los componentes de catalizador y co-catalizador resulta deseable para evitar la polimerización si el monómero está presente en las líneas de alimentación del catalizador. Normalmente, los componentes de catalizador se inyectan en un reactor de fase gas de polimerización en el monómero líquido.
- Los detalles de un proceso preferido y sistema de catalizador útil para preparar las composiciones de la presente invención se pueden encontrar en el documento WO 2008/109042. Los detalles de catalizadores preferidos también se pueden encontrar en el documento US 4886022.
- Las composiciones de la presente invención son apropiadas para preparar películas moldeadas o láminas y artículos moldeados por inyección, que se pueden usar como recipientes para, por ejemplo, bebidas y alimentos, o tapas y cierres. Las composiciones también se pueden usar para la preparación de artículos por medio de moldeo por soplado y estirado por inyección.
- Las láminas de películas moldeadas y los objetos moldeados por inyección se pueden preparar por medio de procesos bien conocidos. Las películas normalmente tienen espesores que varían de 10 a 100 μm , al tiempo que generalmente las láminas tienen espesores de al menos 100 μm .
- Las películas moldeadas y las láminas pueden ser láminas/películas de mono o multi-capa. En las láminas/películas de multi-capa al menos la capa de base (también denominada "capa de soporte") que está en contacto con el alimento comprende la composición de polímero de propileno de acuerdo con la presente invención. La otra(s) capa(s) puede comprender otros tipos de polímeros, tales como polímeros cristalinos o semicristalinos de α -olefinas $\text{C}_2\text{-C}_6$ (por ejemplo LLDPE o LDPE), poliamida y poli(acetato de etilen-co-vinilo). Dichas láminas/películas se producen por medio de co-extrusión.

Ejemplos

Se prepararon composiciones de acuerdo con la invención en un sistema de reactor de polimerización continuo de dos reactores. Cada uno de los dos reactores fue un reactor cilíndrico, horizontal, en fase gas de 3,8 litros que medía 100 mm de diámetro y 300 mm de longitud. Se colocó un sistema de intercambio de gas inter-etapas entre los dos reactores que fue capaz de capturar el producto de polimerización del primer reactor, purgándose para retirar el gas del primer reactor, y después rellenándose con gas procedente del segundo reactor. Este sistema de intercambio de gases estuvo presente con el fin de evitar diferentes composiciones de gas en cada etapa del reactor. El primer reactor se equipó con un puerto de gas de escape para reciclar el gas del reactor a través de un condensador y de nuevo a través de una línea de reciclaje hasta las boquillas del reactor. En el primer reactor, se usó propileno líquido como líquido de inactivación para contribuir a controlar la temperatura de la polimerización. El reactor se operó en forma continua. El segundo reactor se equipó con un puerto de gas de escape para reciclar el gas de reactor pero, en este caso, no hubo condensador alguno presente. El segundo reactor se equipó con un sistema de baño de temperatura constante que hizo circular agua para calentar las bobinas de transferencia enrolladas alrededor de la parte externa del reactor, con el fin de mantener la temperatura del reactor.

Se inició la polimerización por medio de la introducción en el primer reactor de un componente de catalizador que contenía titanio sobre un soporte de elevada actividad producido de acuerdo con el documento US 4886022. El componente de catalizador que contiene titanio se introdujo en forma de suspensión (un 0,5-1,5 % en peso) en hexano a través de una boquilla de adición de catalizador lavado con propileno líquido. Se alimentó, por separado, una mezcla de un modificador de organosilano más un cocatalizador de trialkilaluminio (TEA o TNHA) en hexano, en el primer reactor, a través de una boquilla de adición diferente lavada con propileno líquido con una relación de Al/Si de 6. Durante la polimerización, se capturó polvo de polímero activo a partir del primer reactor y se expuso a una serie de etapas de re-presurización y purga de gas, antes de la adición al segundo reactor. Se alimentó hidrógeno en cada reactor a través de un medidor de flujo másico de Brooks por separado sobre cada sistema de reactor con el fin de lograr el índice de fluidez de polvo deseado (MFR). Se alimentaron propileno y etileno por separado en el segundo reactor a través de medidores de flujo másico con el fin de mantener la relación deseada de las dos fases.

Los Ejemplos Comparativos 1-3 son monomodales.

TABLA

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	Comp 1	Comp 2	Comp 3
TEA/Donante	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
TEA/Catalizador	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Componente A									
Temperatura	55	55	55	55	55	55	66	66	66
Presión	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2
H ₂ (C2+C3)	0,0476	0,0347	0,0413	0,0250	0,0495	0,0347	0,0240	0,0221	0,0221
C2/C3	0,0045	0,0042	0,0064	0,0045	0,0028	0,0040	0,0187	0,0162	0,0162
MFR	54,1	39,7	41,4	27,6	56,7	39,7	12,0	12,0	12,0
C2(A)	1,6	1,5	2,1	1,5	1,1	1,4	4,00	3,70	3,70
η (A)	1,10	1,20	1,21	1,28	1,10	1,21	1,50	1,50	1,50
Componente B									
Temperatura	61	61	61	61	61	61			
Presión	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1			
H ₂ (C2+C3)	0,0259	0,0351	0,0389	0,0223	0,0241	0,0381			
División	33	36	29	21	19	34			
C2(B)	8,8	7,1	7,8	15,0	15,0	10,2			
C2/C3	0,028	0,0246	0,0276	0,046	0,046	0,0312			
η B	1,40	1,12	1,04	1,57	1,49	1,09			
Ejemplo									
Composición final (ex reactor)									
MFR	38,0	41,2	42,5	22,5	43,5	39,5	12,0	12,0	12,0
C2(tot)	3,9	3,5	3,7	4,1	3,7	4,4	4,0	3,7	3,7
η (Completo)	1,20	1,17	1,16	1,34	1,17	1,17	1,50	1,50	1,50
η B/ η A	0,78	1,07	1,17	0,82	0,74	1,11			
(C2(B)*W _B /η _B)+(C2(A)*W _A /η _A)	3,0	3,1	3,4	2,9	2,7	3,9			

(continuación)

Formulación													
Irganox 1010	% en peso	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Irganox 168	% en peso	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Estearato de calcio	% en peso	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Milad 3988	% en peso	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,18
Milad NX8000	% en peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
Irgaclear DM GMS90	% en peso	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
MFR	g/10 min	37	40	41	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Ejemplo		1	2	3	4	5	6	Comp 1	Comp 2	Comp 3	Comp 1	Comp 2	Comp 3
Propiedades													
Mod. Flex. a 23 °C	MPa	1138	1175	1140	1135	1282	1088	1029	1150	1104			
Charpy a 23 °C	kJ/m ²	5,5	4,9	5,0	5,5	5,2	6,4	5,5	4,5	4,5			
Izod a 23 °C	kJ/m ²	-	-	-	5,3	4,8	-	5,3	4,5	4,6			
Izod a 0 °C	kJ/m ²	3,0	2,8	2,8	3,2	2,8	3,7	2,9	2,7	2,7			
Turbidez 1 mm	%	-	-	-	19,3	22,0	-	-	23,3	-			
Turbidez 2 mm	%	33,4	29,6	28,8	41,4	39,7	37	25,2	37,6	30,0			
PTI a 23 °C	J/mm	17,3	10,3	13,4	16,4	5,6	17,8	18,2	7,8	5			
Fraccciones aptas para extracción con hexano (50 °C)	% en peso	4,8	4,7	5	3,9	3,7	6,4	4,3	3,8	4,1			
Temp. Cristalización 20 °C/min	°C	126	125	125	127	128	127	118	119	119			
Vicat 10 N ISO 306	°C	-	-	-	134,0	136,0	132	126,0	130,0	-			
HDT ISO 75 - 182 (met. B)	°C	-	-	-	90,0	95,0	81	74,0	81,0	-			
0,45 MPa													
(*) Reología controlada usando Irganox 301													

Para las composiciones de la invención, las propiedades significativas son rigidez, resistencia al impacto, propiedades ópticas (turbidez) y propiedades organolépticas (fracción apta para extracción con hexano). Los Ejemplos anteriores muestran que las composiciones de la invención tienen un buen equilibrio de todas estas propiedades.

- 5 Por ejemplo, el equilibrio de rigidez y resistencia a impacto se ve mejorado. Para un valor comparable de resistencia a impacto de Charpy/Izod, el módulo flexural es más elevado en los Ejemplos de la Invención que en los Ejemplos Comparativos. Compárese, por ejemplo, del Ejemplo 1 (Charpy) o Ejemplo 4 (Izod) con el Ejemplo Comparativo 1. La comparación del Ejemplo Comparativo 2 con los Ejemplos 1 o 3 muestra que para un valor comparable del módulo flexural, el impacto Charpy es más elevado.
- 10 Los Ejemplos 4 y 5 también tienen valores de temperatura de distorsión térmica y Vicat más elevados que los Ejemplos Comparativos, lo que muestra que las composiciones de la invención tienen mejor resistencia térmica.

REIVINDICACIONES

1. Composición de copolímero aleatorio de propileno que comprende

(A) 60-85 % en peso de copolímero de propileno y de 0,1 a 2 % en peso de unidades derivadas de etileno; y

(B) 15-40 % en peso de un copolímero de propileno y de 7 a 17 % en peso de unidades procedentes de etileno,

esta composición que tiene un contenido total de etileno de un 3 a un 4,5 % en peso, un índice de fluidez de acuerdo con ISO 1133 (230C, 2,16 kg) de 10 a 120 g/10 min, y que tiene un temperatura de cristalización (T_c), como se mide por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) con una tasa de enfriamiento de 10°C/min, de más de 123°C.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un valor de MFR de acuerdo con ISO 1133 entre 50 y 120 g/10 min.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, que se ha sometido a un tratamiento de degradación, preferentemente un tratamiento de degradación peroxídica, para aumentar el MFR.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un valor de MFR de acuerdo con ISO 1133 de entre 10 y 60 g/10 min.

5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, que no se ha sometido a ninguna forma de degradación con el fin de aumentar el valor de MFR.

6. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la fracción (A) está presente en una cantidad de un 65-83 % en peso, preferentemente de un 68-82 % en peso.

7. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la fracción (B) está presente en una cantidad de un 17-35 % en peso, preferentemente un 18-32 % en peso.

8. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el contenido de unidades procedentes de etileno en la fracción (A) es de un 0,3-1,7 % en peso, preferentemente un 0,8-1,5 % en peso.

9. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el contenido de unidades procedentes de etileno en la fracción (B) es de un 9-16 % en peso, preferentemente un 10-15 % en peso.

10. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que antes de cualquier tratamiento de degradación, la fracción (A) tiene una viscosidad intrínseca $\eta(A)$, determinada en tetrahidronaftaleno a 135 °C, de 0,75-1,7 dg/l, preferentemente de 0,85-1,5 dg/l y más preferentemente de 0,9-1,3 dg/l.

11. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que antes de cualquier tratamiento de degradación, la viscosidad intrínseca η , determinada en tetrahidronaftaleno a 135 °C, es de 0,75-1,7 dg/l, preferentemente de 0,9-1,5 dg/l y más preferentemente de 1-1,3 dg/l.

12. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que, antes de cualquier tratamiento de degradación, la relación de viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B), $\eta(A)/\eta(B)$ es de 0,6-1,25, preferentemente de 0,65-1,1 y más preferentemente de 0,7-1, en la que la viscosidad intrínseca se determina en tetrahidronaftaleno a 135 °C.

13. Composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que la suma $(C2(B)*W_B/\eta_B) + (C2(A)*W_A/\eta_A)$ es igual o menor que 3,6, en la que C2(B) y C2(A) son fracciones en peso de etileno en los componentes (B) y (A), respectivamente, W_B y W_A son fracciones en peso de los componentes B y A respectivamente, con respecto a la composición total y η_B y η_A son las viscosidades intrínsecas de B y A respectivamente, determinadas en tetrahidronaftaleno a 135 °C.

14. Composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el resto de fracciones aptas para extracción con hexano es menor de un 5,5 % en peso.

15. Lámina, película colada o artículo moldeado por soplado, estirado e inyección o moldeado por inyección formado a partir de una composición como se define en cualquier reivindicación anterior.