



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 651**

51 Int. Cl.:
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03738009 .4**
86 Fecha de presentación : **10.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1511803**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Composiciones de copolímeros de propileno que presentan una buena tenacidad al impacto a baja temperatura y una alta transparencia.**

30 Prioridad: **12.06.2002 DE 102 26 184**
09.07.2002 US 394615 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es: **Fuchs, Alexander y**
Morhard, Friederike

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Composiciones de copolímeros de propileno que presentan una buena tenacidad al impacto a baja temperatura y una alta transparencia.

La invención se refiere a composiciones de copolímeros de propileno, a un procedimiento para la producción de las composiciones de copolímeros de propileno, al uso de las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención para producir fibras, películas o artículos de moldeo y también a fibras, películas o artículos de moldeo que comprenden las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención.

Los polímeros de propileno constituyen una de las clases de materiales plásticos más frecuentemente utilizados hoy día. Los polímeros de propileno normalmente utilizados presentan una estructura isotáctica. Los mismos pueden ser procesados para formar cuerpos conformados que poseen propiedades mecánicas ventajosas, en especial altos valores de dureza, rigidez y estabilidad configuracional. Los artículos de consumo hechos de polímeros de propileno, se emplean en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo como recipientes de material plástico, como artículos de uso doméstico o de oficina, juguetes o utensilios de laboratorio. Sin embargo, los productos conocidos por el estado de la técnica no presentan la combinación de una tenacidad al impacto a baja temperatura junto con una buena transparencia y un buen comportamiento en el blanqueo bajo fatiga, propiedades todas ellas requeridas para muchas aplicaciones.

Se sabe que los copolímeros de propileno de múltiples fases que tienen una buena tenacidad al impacto, particularmente a bajas temperaturas, se pueden preparar por medio de sistemas catalíticos de Ziegler-Natta en un reactor de polimerización de múltiples etapas. Sin embargo, la incorporación de copolímeros de etileno-propileno que tienen una alta proporción de etileno en una matriz polimérica, lo cual es necesario para incrementar la tenacidad al impacto a baja temperatura, causa turbidez en el copolímero de propileno de múltiples fases. La pobre miscibilidad de la fase flexible con la matriz polimérica conduce a una separación de las fases y de este modo a turbidez y a pobres valores de transparencia del copolímero heterogéneo. Además, el caucho de etileno-propileno preparado por medio de los catalizadores Ziegler-Natta convencionales, también presenta una composición muy heterogénea.

Igualmente, se sabe que los copolímeros de propileno de múltiples fases se pueden preparar empleando sistemas catalíticos de metalocenos. Los polímeros de propileno preparados usando sistemas catalíticos de metalocenos tienen bajos contenidos en extractables, una distribución de comonómeros homogénea y buenas propiedades organolépticas.

Los copolímeros de propileno de múltiples fases descritos en WO 94/28042 presentan el inconveniente de que los mismos tienen un punto de fusión demasiado bajo, lo cual aporta un efecto adverso sobre la rigidez y la resistencia a la distorsión térmica de los copolímeros. Por otro lado, la tenacidad, igualmente, no es todavía satisfactoria.

La EP-A 433 986 describe copolímeros de propileno de múltiples fases que tienen una estructura sintiotáctica y que se obtuvieron empleando sistemas catalíticos específicos de metalocenos. Estas composiciones de copolímeros de propileno tienen puntos de fusión relativamente bajos y, en consecuencia, una baja rigidez y una baja resistencia a la distorsión térmica.

La EP-A 1 002 814 describe copolímeros de propileno de múltiples fases que muestran un excelente equilibrio entre rigidez, tenacidad al impacto y resistencia a la distorsión térmica.

La WO 01/48034 se refiere a compuestos de metalocenos por medio de los cuales se pueden obtener copolímeros de propileno que tienen una alta masa molar y un alto contenido en etileno copolimerizado, bajo condiciones de polimerización industrialmente relevantes. De este modo, se pueden obtener copolímeros de propileno de múltiples fases que tienen un alto nivel de rigidez/resistencia al impacto.

Sin embargo, los copolímeros de propileno de múltiples fases descritos en el estado de la técnica tienen el inconveniente de que no se ha conseguido una combinación satisfactoria de tenacidad al impacto a baja temperatura con una buena transparencia y al mismo tiempo un buen comportamiento al blanqueo bajo fatiga. Los productos presentan una tenacidad al impacto todavía no satisfactoria a bajas temperaturas o presentan valores todavía insatisfactorios respecto a transparencia y blanqueo bajo fatiga.

Un objeto de la presente invención consiste en solucionar los inconvenientes antes descritos del estado de la técnica y proporcionar composiciones de copolímeros de propileno que tienen una combinación de buena tenacidad al impacto a bajas temperaturas junto con una buena transparencia y un buen comportamiento en el blanqueo por fatiga, presentando también un punto de fusión relativamente alto, una alta rigidez y una buena resistencia a la distorsión térmica en combinación con un bajo contenido en extractables, una distribución homogénea de comonómeros y buenas propiedades organolépticas.

La entidad solicitante ha comprobado que este objeto se consigue mediante composiciones de copolímeros de propileno que comprenden:

- A) un polímero de propileno que contiene de 0 a 10% en peso de olefinas distintas de propileno y

ES 2 291 651 T3

B) al menos un copolímero de propileno que contiene de 12 a 18% en peso de olefinas distintas de propileno,

en donde el polímero de propileno A y el copolímero de propileno B están presentes como fases separadas, la relación en peso de polímero de propileno A al copolímero de propileno B es de 80:20 a 60:40 y las composiciones de copolímeros de propileno presentan un valor de claridad de $\leq 30\%$, basado en una longitud de recorrido de la composición de copolímero de propileno de 1 mm, y la temperatura de transición fragilidad/tenacidad de las composiciones de copolímeros de propileno es $\leq -15^{\circ}\text{C}$.

Además, la entidad solicitante ha encontrado un procedimiento para preparar composiciones de copolímeros de propileno, el uso de las composiciones de copolímeros de propileno para producir fibras, películas o artículos de moldeo, y también fibras, películas o artículos de moldeo que comprenden composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención, preferentemente como un componente sustancial.

El polímero de propileno A presente en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención y el copolímero de propileno presente como componente B están presentes como fases separadas. Las composiciones de copolímeros de propileno que tienen dicha estructura son referidas también como copolímeros de propileno de múltiples fases, copolímeros de propileno heterogéneos o como copolímeros en bloque de propileno.

En las composiciones de copolímeros de propileno de múltiples fases de la presente invención, el polímero de propileno A forma normalmente una fase tri-dimensionalmente coherente en donde está embebida la fase del copolímero de propileno B. Dicha fase coherente en donde están dispersas una o más fases diferentes, es referida frecuentemente como la matriz. La matriz constituye también normalmente la proporción principal en peso de la composición del polímero.

En las composiciones de copolímeros de propileno de múltiples fases de la presente invención, el copolímero de propileno B está dispersado generalmente en forma finamente dividida en la matriz. Además, el diámetro de los dominios entonces aislados del copolímero de propileno B es normalmente de 100 nm a 1.000 nm. Tiene preferencia una geometría con una longitud del orden de 100 nm a 1.000 nm y un espesor del orden de 100 a 300 nm. La determinación de la geometría de las fases individuales de las composiciones de copolímeros de propileno se puede efectuar, por ejemplo, por evaluación de micrografías de transmisión electrónica contrastada (TEMs).

Para preparar los polímeros de propileno presentes en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención, al menos se utiliza otra olefina como monómero además de propileno. Como comonómeros en los copolímeros de propileno B y opcionalmente en los polímeros de propileno A, se pueden concebir todas las olefinas distintas del propileno, en particular α -olefinas, es decir hidrocarburos que tienen dobles enlaces terminales. Las α -olefinas preferidas son 1-alquenos C_2 - C_{20} lineales o ramificados distintos de propileno, en particular 1-alquenos C_2 - C_{10} lineales o 1-alquenos C_2 - C_{10} ramificados, por ejemplo 4-metil-1-penteno, dienos conjugados y no conjugados tales como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno o 1,7-octadieno, o compuestos vinilaromáticos tales como estireno o estireno sustituido. Las olefinas adecuadas también incluyen olefinas en donde el doble enlace forma parte de una estructura cíclica que puede comprender uno o más sistemas de anillo. Ejemplos son ciclopenteno, norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno, o dienos tales como 5-etiliden-2-norborneno, norbornadieno o etilnorbornadieno. También es posible copolimerizar mezclas de dos o más olefinas con propileno. Las olefinas particularmente preferidas son etileno y 1-alquenos C_4 - C_{10} tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, en particular etileno y/o 1-buteno.

El polímero de propileno A presente en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que contiene hasta 10% en peso de olefinas distintas de propileno. Los copolímeros de propileno preferidos contienen de 1,5 a 7% en peso, en particular de 2,5 a 5% en peso de olefinas distintas de propileno. Como comonómeros, se da preferencia al uso de etileno o 1-alquenos C_4 - C_{10} lineales o mezclas de los mismos, en particular etileno y/o 1-buteno. El polímero de propileno A tiene preferentemente una estructura isotáctica, lo cual quiere decir de aquí en adelante, salvo en unos pocos casos, que todos los grupos metilo laterales están situados en el mismo lado de la cadena polimérica.

El componente B presente en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención está constituido por al menos un copolímero de propileno que contiene de 12 a 18% en peso de olefinas distintas de propileno. También es posible que dos o más copolímeros de propileno, que son diferentes entre sí, estén presentes como componente B; estos pueden diferir en cuanto a la cantidad y tipo de la olefina u olefinas copolimerizadas distintas de propileno. Comonómeros preferidos son etileno o 1-alquenos C_4 - C_{10} lineales o mezclas de los mismos, en particular etileno y/o 1-buteno. En otra modalidad preferida, se emplean además monómeros que contienen al menos dos dobles enlaces, por ejemplo 1,7-octadieno o 1,9-decadieno. El contenido en olefinas distintas de propileno en los copolímeros de propileno es generalmente de 12 a 18% en peso y preferentemente de 14 a 17% en peso, basado en el copolímero de propileno B.

La relación en peso de polímero de propileno A a copolímero de propileno B es de 80:20 a 60:40. Preferentemente es de 70:30 a 60:40. Aquí, el copolímero de propileno B incluye todos los copolímeros de propileno que forman el componente B.

ES 2 291 651 T3

Las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención presentan un valor de claridad de $\leq 30\%$, con preferencia $\leq 25\%$, más preferentemente $\leq 20\%$, en particular preferentemente $\leq 15\%$ y de un modo muy particularmente preferido 12% , basado en la longitud de recorrido de la composición del copolímero de propileno de 1 mm . El valor de claridad es una medida de la turbidez del material y, de este modo, es un parámetro que caracteriza la transparencia de las composiciones de copolímeros de propileno. Cuanto más bajo sea el valor de claridad, mayor será la transparencia. Además, el valor de claridad también depende de la longitud de recorrido. Cuanto más delgada sea la capa, más bajo será el valor de claridad. El valor de claridad se mide generalmente de acuerdo con la norma ASTM D 1003, en donde se pueden utilizar diferentes muestras de ensayo, por ejemplo muestras de ensayo moldeadas por inyección que tienen un espesor de 1 mm o películas que tienen un espesor, por ejemplo, de $50\text{ }\mu\text{m}$. De acuerdo con la presente invención, las composiciones de copolímeros de propileno se caracterizan por medio del valor de claridad de muestras de ensayo moldeadas por inyección que tienen un espesor de 1 mm .

Además, las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención tienen una temperatura de transición fragilidad/tenacidad de $\leq -15^{\circ}\text{C}$, con preferencia $\leq -18^{\circ}\text{C}$ y en particular preferentemente $\leq -20^{\circ}\text{C}$. Tienen una preferencia muy particular las temperaturas de transición fragilidad/tenacidad de $\leq -22^{\circ}\text{C}$, en particular $\leq -26^{\circ}\text{C}$.

Los polímeros de propileno son materiales tenaces a temperatura ambiente, es decir la deformación plástica ocurre bajo esfuerzo mecánico únicamente antes de que se rompa el material. Sin embargo, a temperaturas reducidas, los polímeros de propileno muestran una fractura frágil, es decir, la fractura ocurre virtualmente sin deformación o a una elevada velocidad de propagación. Un parámetro que describe la temperatura a la cual el comportamiento en deformación cambia desde tenaz a frágil es la "temperatura de transición fragilidad/tenacidad".

En las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención, el polímero de propileno A está presente en general como matriz y el copolímero de propileno B, que normalmente tiene una rigidez menor que aquella de la matriz y actúa como modificador del impacto, está dispersado en la misma en forma finamente dividida. Dicho modificador del impacto no solo aumenta la tenacidad a temperaturas elevadas, sino que también reduce la temperatura de transición fragilidad/tenacidad. Para los fines de la presente invención, la temperatura de transición fragilidad/tenacidad se determina por medio de ensayos de perforación de acuerdo con ISO 6603-2, en donde la temperatura se reduce en etapas continuas. Los gráficos de fuerza/desplazamiento registrados en los ensayos de perforación permiten sacar conclusiones en cuanto al comportamiento en deformación de las muestras de ensayo a las respectivas temperaturas y, de este modo, permiten determinar la temperatura de transición fragilidad/tenacidad. Para caracterizar las muestras según la presente invención, la temperatura se reduce en etapas de 2°C y la temperatura de transición fragilidad/tenacidad se define como la temperatura a la cual la deformación total es de al menos 25% por debajo de la deformación total media de las cinco mediciones anteriores; en este caso, la deformación total es el desplazamiento que recorre el punzón cuando la fuerza ha pasado a través de máximo y descendido a 3% de esta fuerza máxima. En el caso de muestras que no exhiben una transición pronunciada y en donde ninguna de las mediciones cumple los criterios especificados, la deformación total a 23°C se emplea como valor de referencia y la temperatura de transición fragilidad/tenacidad es la temperatura a la cual la deformación total es de al menos 25% por debajo de la deformación total a 23°C .

Por otro lado, las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención muestran un buen comportamiento en el blanqueo por fatiga. Para los fines de la presente invención, el blanqueo por fatiga es la aparición de una decoloración blanquecina en la región sometida a fatiga cuando el polímero se somete a esfuerzo mecánico. En general, se supone que la decoloración blanca es causada por los pequeños vacíos formados en el polímero bajo esfuerzo mecánico. Un buen comportamiento en el blanqueo por fatiga significa que, bajo esfuerzo mecánico, no aparecen o solo aparecen muy pocas regiones que tienen una decoloración blanquecina.

Otro método para cuantificar el comportamiento en el blanqueo por fatiga consiste en someter muestras de ensayo definidas a un esfuerzo de impacto definido y medir entonces el tamaño de los puntos blancos resultantes. Por tanto, en el método del abovedado, se hace caer un dardo descendente sobre una muestra de ensayo en un aparato de caída de dardo, de acuerdo con DIN 53443 Parte 1. En este método, se utiliza un dardo descendente que tiene una masa de 250 g y un punzón de 5 mm de diámetro. El radio de la bóveda es de 25 mm y la altura de caída es de 50 cm . Las muestras de ensayo utilizadas son discos circulares moldeados por inyección que tienen un diámetro de 60 mm y un espesor de 2 mm , y cada muestra de ensayo se somete únicamente a un ensayo de un solo impacto. El blanqueo por fatiga se registra como el diámetro en mm de la región visible con blanqueo por fatiga; el valor registrado es en cada caso la media de cinco muestras de ensayo y los valores individuales se determinan como la media de los dos valores en la dirección de flujo tras el moldeo por inyección y perpendicularmente a la misma en el lado del disco circular opuesto a aquel sobre el cual ocurre el impacto.

Las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención no muestran o solo en un grado muy pequeño blanqueo por fatiga, según se determina por el método del abovedado a 23°C . En el caso de las composiciones preferidas de copolímeros de propileno, se determina, por el método del abovedado a 23°C , un valor de 0 a 8 mm , con preferencia de 0 a 5 mm y en particular de 0 a $2,5\text{ mm}$. Las composiciones de copolímeros de propileno muy particularmente preferidas no muestran en absoluto blanqueo por fatiga en el ensayo realizado por el método del abovedado a 23°C .

Las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención comprenden en general además cantidades usuales de aditivos también usuales conocidos para los expertos en la materia, por ejemplo, estabilizantes,

lubricantes, agentes desmoldeantes, cargas, agentes nucleantes, antiestáticos, plastificantes, colorantes, pigmentos o ignífugos. En general, estos aditivos se incorporan durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización.

5 Los estabilizantes usuales incluyen antioxidantes tales como fenoles estéricamente impedidos, estabilizantes del procesado tales como fosfitos o fosfonitos, barredores de ácidos tales como estearato cálcico o estearato de zinc o dihidrotalcita, aminas estéricamente impedidas o estabilizantes UV. En general, las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención contienen uno o más estabilizantes en cantidades de hasta 2% en peso.

10 Los lubricantes y agentes desmoldeantes adecuados son, por ejemplo, ácidos grasos, sales de calcio o zinc de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos o ceras de poliolefinas de bajo peso molecular, que normalmente se utilizan en concentraciones de hasta 2% en peso.

15 Las posibles cargas son, por ejemplo, talco, creta o fibras de vidrio y las mismas se utilizan normalmente en cantidades de hasta 50% en peso.

Ejemplos de agentes nucleantes adecuados son aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolín, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, por ejemplo benzoato sódico o terc-butilbenzoato de aluminio, dibencilidensorbitol o sus derivados alquil(C_1 - C_8)-sustituídos tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol, o sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilbis(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato sódico. El contenido en agente nucleante de la composición de copolímero de propileno es en general de hasta 5% en peso.

25 Dichos aditivos son en general comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 4ª edición, Hansa Publishers, Munich, 1993.

En una modalidad preferida, las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención contienen de 0,1 a 1% en peso, con preferencia de 0,15 a 0,25% en peso, de un agente nucleante, en particular dibencilidensorbitol o un derivado de dibencilidensorbitol, en particular preferentemente dimetildibencilidensorbitol.

30 Las propiedades de las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención se determinan esencialmente por la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de propileno B. Una forma de determinar la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de propileno B presentes en las composiciones de copolímeros de propileno consiste en examinar las composiciones de copolímeros de propileno por medio de DMTA (análisis mecánico-térmico dinámico), en donde se mide, como una función de la temperatura, la deformación de una muestra bajo la acción de una fuerza que oscila sinusoidalmente. En este caso, se determinan tanto la amplitud como el cambio de fase de la deformación *versus* la fuerza aplicada. Las composiciones de copolímeros de propileno preferidas tienen temperaturas de transición vítrea de los copolímeros de propileno B en el intervalo de -20°C a -40°C, con preferencia de -25°C a -38°C, en particular preferentemente de -28°C a -35°C y con una preferencia muy particular de -31°C a -34°C.

45 La temperatura de transición vítrea de los copolímeros de propileno B se determina esencialmente por su composición y en especial por la proporción de comonómeros copolimerizados distintos de propileno. La temperatura de transición vítrea de los copolímeros de propileno B puede ser así controlada por el tipo de monómeros utilizados en la polimerización de los copolímeros de propileno B y sus proporciones. Por ejemplo, en el caso de composiciones de copolímeros de propileno preparadas utilizando copolímeros de propileno-etileno como copolímero de propileno B, un contenido en etileno de 16% en peso corresponde a una temperatura de transición vítrea de -33°C a -35°C.

50 La composición de los copolímeros de propileno B presentes en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención es con preferencia uniforme. Esto les diferencia de los copolímeros de propileno heterogéneos convencionales que son polimerizados empleando catalizadores Ziegler-Natta, puesto que el uso de catalizadores Ziegler-Natta se traduce en la incorporación a modo de bloques del comonómero en el copolímero de propileno incluso a bajas concentraciones de comonómero, independientemente del procedimiento de polimerización. Para los fines de la presente invención, el término "incorporados a modo de bloques" indica que dos o más unidades comonomeras van una después de la otra directamente.

55 En el caso de las composiciones preferidas de copolímeros de propileno obtenidas a partir de propileno y etileno, la estructura de los copolímeros de propileno-etileno B se puede determinar por medio de espectroscopía ^{13}C -NMR. La evaluación del espectro es ya técnica conocida y puede ser efectuada por el experto en la materia empleando, por ejemplo, el método descrito por H.N. Cheng, *Macromolecules* 17 (1984), pp. 1950-1955 o L. Abis *et al.*, *Makromol. Chemie* 187 (1986), pp. 1877-1886. La estructura puede ser entonces descrita por las proporciones de "PE_x" y de "PEP", en donde PE_x se refiere a las unidades de propileno-etileno que tienen ≥ 2 unidades de etileno sucesivas y PEP se refiere a las unidades de propileno-etileno que tienen una unidad de etileno aislada entre dos unidades de propileno. Las composiciones preferidas de copolímeros de propileno obtenidas a partir de propileno y etileno, tienen una relación P EP/PE_x de $\geq 0,75$, con preferencia $\geq 0,85$ y en particular preferentemente del orden de 0,85 a 2,5 y en particular en el intervalo de 1,0 a 2,0.

ES 2 291 651 T3

Tienen también preferencia los copolímeros de propileno B que pueden tener una estructura isotáctica con respecto a unidades de propileno posteriormente incorporadas.

5 Las propiedades de las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención se determinan también por la relación de viscosidad del copolímero de propileno B y del polímero de propileno A, es decir, la relación de la masa molar de la fase dispersa a la masa molar de la matriz. En particular, esta relación tiene influencia sobre la transparencia.

10 Para determinar la relación de viscosidad, las composiciones de copolímeros de propileno pueden ser fraccionadas por medio de fraccionamiento TREF (Fraccionamiento por Elución con Subida de Temperatura). El copolímero de propileno B consiste entonces en las fracciones combinadas que son eluidas con xileno a temperaturas de hasta 70°C inclusive. El polímero de propileno A se obtiene a partir de las fracciones combinadas que son eluidas por xileno a temperaturas por encima de 70°C. La viscosidad bajo esfuerzo cortante de los polímeros se determina en los componentes obtenidos de este modo. La determinación se efectúa normalmente por un método basado en ISO 15 6721-10 empleando un viscosímetro de rotación que presenta una geometría placa/placa, un diámetro = 25 mm, una amplitud = 0,05-0,5, un tiempo de precalentamiento = 10-12 min, a una temperatura de 200 a 230°C. La relación de la viscosidad bajo esfuerzo cortante del copolímero de propileno B a la del polímero de propileno A es registrada entonces a una velocidad de esfuerzo cortante de 100 s⁻¹.

20 En las composiciones preferidas de copolímeros de propileno, la relación de la viscosidad bajo esfuerzo cortante del copolímero de propileno B a la del polímero de propileno A a una velocidad de esfuerzo cortante de 100 s⁻¹ es del orden de 0,3 a 2,5, con preferencia de 0,5 a 2 y en particular preferentemente de 0,7 a 1,75.

25 Las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención tienen preferentemente una estrecha distribución de masa molar M_w/M_n . La distribución de masa molar M_w/M_n , para los fines de la invención, es la relación de la masa molar promedio en peso M_w a la masa molar promedio en número M_n . La distribución de masa molar M_w/M_n es con preferencia del orden de 1,5 a 2,5, en particular preferentemente de 2 a 2,5 y en especial del orden de 2 a 2,3.

30 La masa molar M_n de las composiciones de copolímeros de la presente invención es con preferencia de 20.000 g/mol a 500.000 g/mol, en particular preferentemente de 50.000 g/mol a 200.000 g/mol y muy particularmente del orden de 80.000 g/mol a 150.000 g/mol.

35 La presente invención proporciona además la preparación de los polímeros de propileno presentes en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención. Esta preparación se efectúa preferentemente en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas que comprende al menos dos etapas de polimerización sucesivas que son realizadas generalmente en una cascada de reactores. Es posible utilizar los reactores usuales empleados para la preparación de polímeros de propileno.

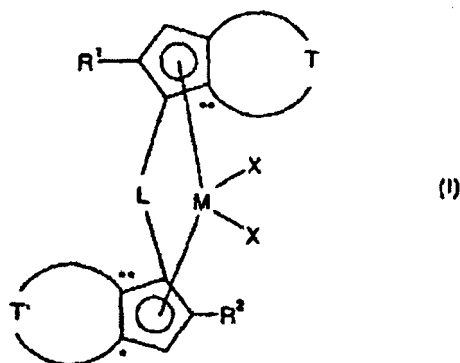
40 La polimerización se puede efectuar de manera conocida en masa, en suspensión, en fase gaseosa o en un medio supercrítico. Se puede realizar discontinuamente o con preferencia de forma continua. Son posibles los procedimientos en solución, procedimientos en suspensión, procedimientos en fase gaseosa agitada o procedimientos en fase gaseosa y lecho fluidificado. Con disolventes o medios de suspensión, es posible utilizar hidrocarburos inertes, por ejemplo isobutano, o también los propios monómeros. Igualmente, es posible realizar una o más etapas del procedimiento de la presente invención en dos o más reactores. El tamaño de los reactores no es de importancia crítica para el procedimiento de la presente invención. Depende de la producción que tenga que conseguirse en la zona o zonas de reacción individuales.

45 Tienen preferencia los procedimientos en donde la polimerización de la segunda etapa en donde se forma el copolímero o copolímeros de propileno B tiene lugar en fase gaseosa. La polimerización anterior de los polímeros de propileno A se puede efectuar en bloque, es decir en propileno líquido como medio de suspensión, o también en fase gaseosa. Si todas las polimerizaciones tienen lugar en fase gaseosa, las mismas se realizan preferentemente en una cascada que comprende reactores en fase gaseosa agitados que están conectados en serie y en donde el lecho de reacción pulverulento se mantiene en movimiento por medio de un agitador vertical. El lecho de reacción consiste generalmente en el polímero que es polimerizado en el respectivo reactor. Si la polimerización inicial de los polímeros de propileno A se efectúa en masa, tiene preferencia el uso de una cascada constituida por uno o más reactores de bucle y uno o más reactores de lecho fluidificado en fase gaseosa. La preparación se puede efectuar también en un reactor de múltiples zonas.

50 Para preparar los polímeros de propileno presentes en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención, tiene preferencia el uso de sistemas catalíticos basados en compuestos de metalocenos de metales de transición del grupo 3, 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

65

Tienen una preferencia particular los sistemas catalíticos basados en compuestos de metallocenos de fórmula (I),



en donde

M es zirconio, hafnio o titanio, preferentemente zirconio,

X son idénticos o diferentes y representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno o halógeno o un grupo -R, -OR, -OSO₂CF₃, -OCOR, -SR, -NR₂ o -PR₂, en donde R es alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados, preferentemente alquilo C₁-C₁₀ tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo o n-octilo o cicloalquilo C₃-C₂₀ tal como ciclopentilo o ciclohexilo, en donde los radicales X pueden también estar unidos entre sí y forman preferentemente un ligando dienilo C₄-C₄₀, en particular un ligando 1,3-dienilo, o un grupo -OR'O- en donde el sustituyente R' es un grupo divalente seleccionado del grupo consistente en alquilideno C₁-C₄₀, arilideno C₆-C₄₀, alquilarilideno C₇-C₄₀ y arilalquilideno C₇-C₄₀,

en donde X es preferentemente un átomo de halógeno o un grupo -R o -OR o los dos radicales X forman un grupo -OR'O- y X es en particular preferentemente cloro o metilo,

L es un grupo de puente divalente seleccionado del grupo consistente en radicales alquilideno C₁-C₂₀, radicales cicloalquilideno C₃-C₂₀, radicales arilideno C₆-C₂₀, radicales alquilarilideno C₇-C₂₀ y radicales arilalquilideno C₇-C₂₀, que puede contener heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos, o un grupo sililideno que tiene hasta 5 átomos de silicio, por ejemplo -SiMe₂- o SiPh₂-,

en donde L es preferentemente un radical seleccionado del grupo consistente en -SiMe₂-, -SiPh₂-, -SiPhMe-, -SiMe(SiMe₃)-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- y -C(CH₃)₂-,

R¹ es alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados, en donde R¹ está preferentemente sin ramificar en la posición α y es preferentemente un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado que está sin ramificar en la posición α, en particular un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, etilo, n-propilo o n-butilo,

R² es un grupo de fórmula -C(R³)₂R⁴ en donde

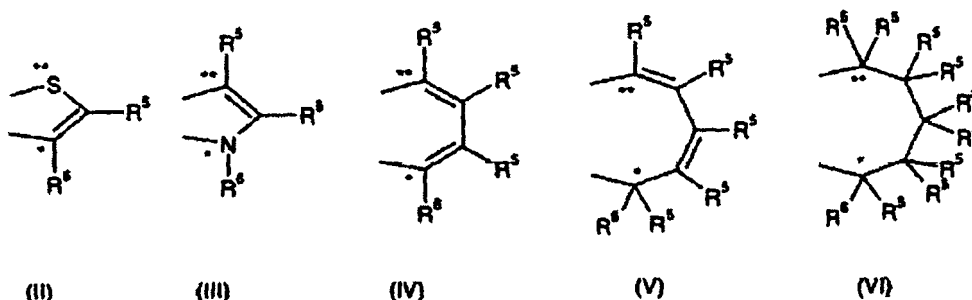
R³ son idénticos o diferentes y representan cada uno, independientemente entre sí, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados, o dos radicales R³ pueden estar unidos para formar un anillo C₃-C₂₀ saturado o insaturado,

en donde R³ es preferentemente un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y

R⁴ es hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados,

en donde R⁴ es preferentemente hidrógeno,

T y T' son grupos divalentes de fórmulas (II), (III), (IV), (V) o (VI),



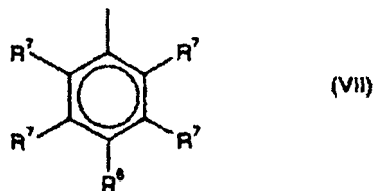
en donde los átomos indicados por los símbolos * y ** están unidos a los átomos del compuesto de fórmula (I) que están indicados por el mismo símbolo, y

R⁵ son idénticos o diferentes y representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno o halógeno o alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados,

en donde R⁵ es preferentemente hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, en particular un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, y

R⁶ son idénticos o diferentes y representan cada uno, independientemente entre sí, halógeno o alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados,

en donde R⁶ es preferentemente un grupo arilo de fórmula (VII),



en donde

R⁷ son idénticos o diferentes y representan cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno o halógeno o alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados, o dos radicales R⁷ pueden estar unidos para formar un anillo C₃-C₂₀ saturado o insaturado,

en donde R⁷ es preferentemente un átomo de hidrógeno, y

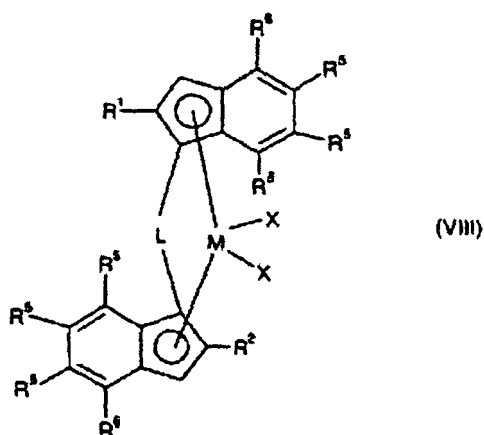
R⁸ es hidrógeno o halógeno o alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀ que puede estar sustituido por uno o más radicales alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₆-C₂₀ y puede contener uno o mas heteroátomos de los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o un o más enlaces insaturados,

en donde R⁸ es preferentemente un grupo alquilo ramificado de fórmula -C(R⁹)₃, en donde

R⁹ son idénticos o diferentes y representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado o dos o tres de los radicales R⁹ están unidos para formar uno o más sistemas de anillos.

Es preferible que al menos uno de los grupos T y T' esté sustituido por un radical R⁶ de fórmula (VII); en particular es preferible que ambos grupos estén sustituidos por dicho radical. Tiene una preferencia muy particular el hecho de que al menos uno de los grupos T y T' sea un grupo de fórmula (IV) que está sustituido por un radical R⁶ de fórmula (VII) y el otro sea de fórmula (II) o (IV) y esté también sustituido por un radical R⁶ de fórmula (VII).

La mayor preferencia la tienen los sistemas catalíticos basados en compuestos de metalocenos de fórmula (VIII),



Compuestos de metalocenos particularmente útiles y métodos para su preparación se describen, por ejemplo, en WO 01/48034 y en la solicitud de Patente europea No. 01204624.9.

Los compuestos de metaloceno de fórmula (I) se emplean preferentemente en forma rac o pseudorac, en donde la forma pseudorac es un complejo en donde los dos grupo T y T' están en la disposición rac entre sí cuando no se tienen en cuenta todos los otros sustituyentes. Dicho metaloceno conduce a polipropilenos que tienen una estructura predominantemente isotáctica.

También es posible usar mezclas de varios compuestos de metalocenos o mezclas de varios sistemas catalíticos. Sin embargo, se da preferencia al uso de un solo sistema catalítico que comprende un compuesto de metaloceno, el cual se emplea para la polimerización del polímero de propileno A y del copolímero de propileno B.

Ejemplos de compuestos de metalocenos útiles son:

dicloruro de dimetilsilanodiil(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(1-naftil)indenil)-zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-fenil-1-indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metiltiapentenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-metil-4,5-benzindenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-fenilindenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-etil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-fenil)indenil)zirconio y
 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)(2-metil-4-(1-naftil)indenil)-zirconio y mezclas de los mismos.

Los sistemas catalíticos preferidos a base de compuestos de metalocenos comprenden generalmente además compuestos capaces de formar iones de metaloceno como cocatalizadores. Compuestos adecuados de este tipo incluyen ácidos de Lewis fuertes, sin cargar, compuestos iónicos que tienen cationes de ácidos de Lewis y compuestos iónicos que contienen ácidos de Brönsted como cationes. Ejemplos son tris(pentafluorfenil)borano, tetraquis(pentafluorfenil)borato o sales de N,N-dimetilanilinio. Similarmente, adecuados como compuestos capaces de formar iones de metaloceno y de este modo como cocatalizadores son los compuestos de aluminóxano de cadena abierta o cíclicos. Estos se preparan normalmente por reacción de un trialkilaluminio con agua y en general se encuentran en forma de mezclas de moléculas de cadena tanto lineal como cíclica de varias longitudes. Los sistemas catalíticos preferidos basados en compuestos de metalocenos se emplean normalmente en forma soportada. Soportes adecuados son, por ejemplo, sólidos inertes porosos, orgánicos o inorgánicos, tales como polvos poliméricos finamente divididos u óxidos inorgánicos, por ejemplo gel de sílice. Los sistemas catalíticos de metalocenos pueden comprender además compuestos organometálicos de metales de los grupos 1, 2 y 13 de la Tabla Periódica, por ejemplo n-butil-litio o alquil-aluminios.

En la preparación de los polímeros de propileno presentes en las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención, preferentemente se forma en primer lugar el polímero de propileno A en una primera etapa por polimerización de 90% en peso a 100% en peso, basado en el peso total de la mezcla, de propileno en presencia o

ES 2 291 651 T3

ausencia de otras olefinas, normalmente a temperaturas de 40°C a 120°C y presiones de 0,5 bar a 200 bar. El polímero obtenible por medio de esta reacción tiene posteriormente una mezcla de 2 a 95% en peso de propileno y de 5 a 98% en peso de otras olefinas, polimerizadas sobre el mismo en una segunda etapa, normalmente a temperaturas de 40°C a 120°C y presiones de 0,5 bar a 200 bar. La polimerización del polímero de propileno A se efectúa preferentemente a una temperatura de 60 a 80°C, en particular preferentemente de 65 a 75°C, y a una presión de 5 a 100 bar, en particular preferentemente de 10 bar a 50 bar. La polimerización del copolímero de propileno B se efectúa preferentemente a una temperatura de 60 a 80°C, en particular preferentemente de 65 a 75°C, y a una presión de 5 a 100 bar, en particular preferentemente de 10 a bar a 50 bar.

En la polimerización, es posible emplear los aditivos usuales, por ejemplo reguladores de la masa molar tal como hidrógeno o gases inertes tal como nitrógeno argón.

Las cantidades de los monómeros añadidos en las etapas individuales y también las condiciones del procedimiento tales como presión, temperatura o adición de reguladores de la masa molar, tal como hidrógeno, se eligen de manera que los polímeros formados tengan las propiedades deseadas. El alcance de la invención incluye la enseñanza técnica de que se puede obtener una composición de copolímero de propileno que tiene una buena tenacidad al impacto a bajas temperaturas y, al mismo tiempo, una buena transparencia y un buen comportamiento en el blanqueo por fatiga, por ejemplo, estableciendo un contenido definido en comonómero del copolímero de propileno B y estableciendo la relación de viscosidad de polímero de propileno A a copolímero de propileno B.

La composición del copolímero de propileno B presenta efectos importantes sobre la transparencia de las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención. Una reducción del contenido en comonómero del copolímero de propileno B conduce a una transparencia mejorada mientras que, al mismo tiempo, sin embargo, disminuye la tenacidad al impacto a baja temperatura. Un incremento en el contenido en comonómero del copolímero de propileno B se traduce en una mejora de la tenacidad al impacto a baja temperatura, pero a expensas de la transparencia. Al mismo tiempo, también es posible mejorar la tenacidad al impacto aumentando la proporción del copolímero de propileno B. Por tanto, los productos de la presente invención exhiben una combinación ventajosa de estas propiedades, es decir, se obtienen productos transparentes que al mismo tiempo presentan una buena tenacidad al impacto a baja temperatura. En el caso del uso preferido de etileno como comonómero, tiene una preferencia particular el hecho de establecer un contenido en etileno de los copolímeros de propileno B del orden de 10 a 20% en peso, en particular de 12 a 18% en peso y en particular preferentemente de alrededor de 16% en peso. La transparencia de las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención es virtualmente independiente de la proporción del copolímero de propileno B presente en las mismas.

El ajuste de la relación de viscosidad de polímero de propileno A a copolímero de propileno B influencia la dispersión del copolímero de propileno B en la matriz polimérica y, de este modo, tiene efectos sobre la transparencia de las composiciones de copolímeros de propileno y sobre las propiedades mecánicas.

Las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención exhiben una tenacidad al impacto muy buena a bajas temperaturas, la cual además está combinada con una buena transparencia y un comportamiento muy bueno en el blanqueo por fatiga, y también un punto de fusión relativamente alto, una alta rigidez y una buena resistencia a la distorsión térmica. Las composiciones de copolímeros de propileno tienen también un bajo contenido en extractables, una distribución homogénea del comonómero y buenas propiedades organolépticas. Dado que la temperatura para la transición fragilidad/tenacidad está por debajo de -15°C, las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención también se pueden emplear en un intervalo de temperaturas que impone altas demandas sobre las propiedades del material de los copolímeros de múltiples fases a temperaturas por debajo del punto de congelación. Esto abre un amplio abanico de nuevas posibilidades para utilizar las composiciones de copolímeros de propileno de la presente invención en aplicaciones transparentes en el intervalo de baja temperatura.

Los copolímeros de múltiples fases de la presente invención son adecuados para la producción de fibras, películas o artículos de moldeo, en particular para la producción de piezas moldeadas por inyección, películas, láminas o cuerpos huecos grandes, por ejemplo por medio de procesos de moldeo por inyección o extrusión. Posibles aplicaciones se encuentran en los campos del envasado, artículos de uso doméstico, recipientes para almacenamiento y transporte, artículos de oficina, dispositivos eléctricos, juguetes, utensilios de laboratorio, componentes para vehículos a motor y utensilios de jardinería, en cada caso especialmente para aplicaciones a bajas temperaturas.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos preferidos que no intentan de manera alguna limitar el alcance de la invención:

Ejemplos

Los ejemplos y ejemplos comparativos fueron realizados empleando procedimientos análogos a los de los ejemplos 98 a 102 de WO 01/48034, correspondiendo los ejemplos comparativos A, B y C a los ejemplos 98, 99 y 199 de WO 01/48034.

Preparación del catalizador de metalloceno

Se colocaron 3 kg de Sylopol 948 en un filtro de procesamiento cuya placa de filtración apuntaba hacia abajo y se suspendieron en 15 litros de tolueno. Se dosificaron entonces 7 litros de solución de MAO al 30% en peso de concen-

tracción (de Albemarle) mientras se agitaba a una velocidad tal que la temperatura interna no excedió de 35°C. Después de agitar durante 1 hora más con el agitador a baja velocidad, la suspensión se filtró, en primer lugar sin aplicar presión y luego bajo una presión de nitrógeno de 3 bar. Paralelamente al tratamiento del material de soporte, se colocaron 2,0 litros de una solución de MAO con una concentración del 30% en un recipiente de reacción, se añadieron 92,3 g de di-
 5 cloruro de rac-dimetilsilil(2-metil-4-(para-terc-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(para-terc-butilfenil)indenil)zirconio, se agitó la solución durante 1 hora y se dejó sedimentar durante 30 minutos más. La solución se puso entonces sobre el material de soporte pre-tratado con la salida cerrada. Una vez finalizada la adición, se abrió la salida y se dejó correr el filtrado. Se cerró luego la salida, se agitó la torta del filtro durante 15 minutos y se dejó reposar durante 1 hora. Se exprimió el líquido de la torta de filtración por medio de una presión de nitrógeno de 3 bar con la salida abierta.
 10 Al sólido que permanecía se añadieron 15 litros de isododecano, se agitó la mezcla durante 15 minutos y se filtró. Se repitió la etapa de lavado y la torta de filtración se prensó luego en seco por medio de una presión de nitrógeno de 3 bar. Para su uso en la polimerización, la cantidad total del catalizador se resuspendió en 15 litros de isododecano.

Polimerización

15 El procedimiento se llevó a cabo en dos autoclaves agitados que estaban conectados en serie y cada uno de ellos con una capacidad útil de 200 litros y equipados con un agitador helicoidal situado en posición libre. Ambos reactores contenían un lecho fijo agitado de polímero de propileno finamente dividido.

20 El propileno se pasó en forma gaseosa al interior del primer reactor de polimerización y se polimerizó en un tiempo de residencia medio como se muestra en la tabla 1 por medio del catalizador de metaloceno a una presión y temperatura como las mostradas en la tabla 1. La cantidad dosificada de catalizador de metaloceno fue tal que la cantidad de polímero transferido desde el primer reactor de polimerización al segundo reactor de polimerización correspondía, en promedio, a las cantidades mostradas en la tabla 1. El catalizador de metaloceno se dosificó junto con el propileno
 25 FRISCO añadido para regular la presión. De manera similar, se dosificó al interior del reactor trietilaluminio en forma de una solución 1 molar en heptano.

El copolímero de propileno obtenido en el primer reactor de fase gaseosa fue transferido junto con los constituyentes catalíticos todavía activos al interior del segundo reactor de fase gaseosa. Aquí, el copolímero de propileno-etileno B se polimerizó sobre el mismo a una presión total, una temperatura y un tiempo de residencia medio como se muestran
 30 en la tabla 1. La concentración de etileno en el gas de reacción se controló mediante cromatografía de gases. La relación en peso del polímero de propileno A formado en el primer reactor [A(I)] al copolímero de propileno B formado en el segundo reactor [B(II)] se muestra en la tabla 1. De manera similar se dosificó al interior del segundo reactor isopropanol (en forma de una solución 0,5 molar en heptano). La relación en peso del polímero formado en el primer reactor al formado en el segundo reactor fue controlada por medio de isopropanol el cual se dosificó al interior del segundo
 35 reactor en forma de una solución 0,5 molar en heptano, tal como se muestra en la tabla 1. Para regular la masa molar, se dosificó hidrógeno al interior del segundo reactor, según la necesidad. La proporción de copolímero de propileno-etileno B formado en el segundo reactor viene dada por la diferencia de la cantidad transferida y cantidad descargada de acuerdo con la reacción (producción del segundo reactor-productor del primer reactor)/producción del segundo reactor.

TABLA 1

Condiciones de polimerización

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Reactor I					
Presión [bar]	28	28	28	29	29
Temperatura [°C]	73,5	73	75	75	75
Trietilaluminio, 1 M en heptano [ml/h]	90	90	60	60	60
Tiempo de residencia [h]	1,5	1,5	2,25	2,25	2,25
MFR en polvo (230° C/2,16 kg) [g/10 min]/ISO 1133	10,7	20	11,0	9,8	9,2
Producción polvo [kg/h]	30	30	20	20	20
Reactor II					
Presión [bar]	15	15	15	15	15
Temperatura [°C]	65	70	65	65	65
Etileno [% en volumen]	36	41,5	30	41	49
Hidrógeno [Standard l/h*]	10,6	0	0	0	0
Tiempo de residencia [h]	1,0	1,0	1,7	1,7	1,7
Producción polvo [kg/h]	43,7	42,6	24,1	24,2	24,3
MFR en polvo (230° C/2,16 kg) [g/10 min]/ISO 1133	13	13	10,7	8,7	5,5
Contenido en polímero de	69	70	83	83	82

ES 2 291 651 T3

propileno A [% en peso]					
Contenido en copolímero de propileno-etileno B [% en peso]	31	30	17	17	18
Relación en peso de A(I):B(II)	2,2	2,4	4,9	4,8	4,7
*) Standard l/h: litros normales por hora					

El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla aditiva estándar en la etapa de granulación. La granulación se llevó a cabo empleando una extrusora de doble husillo ZSK 30 de Werner & Pfleiderer a una temperatura de la masa fundida de 250°C. La composición de copolímero de propileno obtenida contenía 0,05% en peso de Irgano0x 1010 (de Ciba Specialty Chemicals), 0,05% en peso de Irgafos 168 (de Ciba Specialty Chemicals), 0,1% en peso de estearato cálcico y 0,22% en peso de Millad 3988 (bis-3,4-dimetilbencilidensorbitol, de Milliken Chemical). Las propiedades de la composición de copolímero de propileno se muestran en las tablas 2 y 3. Los datos fueron determinados en la composición de copolímero de propileno después de la adición de aditivos y granulación o en muestras de ensayo producidas a partir de la misma.

TABLA 2

Resultados analíticos en la composición de copolímero de propileno

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
Contenido en C ₂ (¹³ C-NMR) [% en peso]	5,7	6,2	2,7	5,1	10,2
Contenido en C ₂ del copolímero de propileno-etileno B (¹³ C-NMR) [% en peso]	16,1	15,7	11,6	22,1	42,3
Viscosidad límite (ISO 1628) [cm ³ /g]					
Polímero de propileno A	160	148	175	164	185
Copolímero de propileno-etileno B	117	150	152	157	191
PEP (¹³ C-NMR) [% en peso]	3,97	3,94	1,5	1,7	1,7
PE _x (¹³ C-NMR) [% en peso]	4,31	4,00	1,0	2,4	4,4
PEP/PE _x	0,92	0,99	1,5	0,71	0,39
Temperatura de transición vítrea [° C] (DMTA, ISO 6721-7)	-2*/ -35"	-2*/ -33**	-6***	2*/ -42**	2*/ -56**
Masa molar M _n [g/mol]	82 000	81 000	101 000	95 000	106 000
Distribución masa molar [M _w /M _n]	2,1	2,2	2,1	2,1	2,0
Viscosidad bajo esfuerzo cortante η ₁₀₀ de copolímero de propileno-etileno B****	162	311	293	382	1167
Viscosidad bajo esfuerzo cortante η ₁₀₀ de polímero de propileno A****	353	182	313	377	404
Relación de las viscosidades	0,5	1,7	0,9	1,0	2,9

ES 2 291 651 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
bajo esfuerzo cortante de copolímero de propileno-etileno B/polímero de propileno A ($\omega=100\text{ s}^{-1}$)****					
<p>*) Temperatura de transición vítrea del polímero de propileno A</p> <p>**) Temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno-etileno B</p> <p>**) Solo se midió un valor. Este valor corresponde a una temperatura de mezcla e indica que en el ejemplo comparativo el polímero de propileno A y el copolímero de propileno-etileno B son miscibles</p> <p>****) Viscosidades bajo esfuerzo cortante a una velocidad de esfuerzo cortante de 100 s^{-1} y una temperatura de medición de 230°C en cada caso; salvo en el ejemplo 1 en donde la temperatura de medición fue de 220°C</p>					

TABLA 3

Ensayos relacionados con el uso en la composición de copolímero de propileno

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
MFR ($230^\circ\text{C}/2$, 16 kg) [g/10 min]/ISO 1133	16,2	16,5	12,3	8,7	6,9
Punto de fusión DSC [$^\circ\text{C}$]/ISO 3146	156,0	155,9	156	157,0	157,0
Vicat A Temperatura reblandecimiento [$^\circ\text{C}$]/ISO 306 VST/A50	128	127	141	139	140
Resistencia a la distorsión térmica HDT B [$^\circ\text{C}$]/ISO 75-2 meth. B	66	64	81	76	78
Módulo de tracción E [Mpa]/ISO 527	602	609	1156	1006	1093
Temperatura transición fragilidad/tenacidad [$^\circ\text{C}$]	-28	-23	9	-15	<-30
Charpi tenacidad al impacto ($+23^\circ\text{C}$) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eU	NF	NF	NF	NF	NF
Charpi tenacidad al impacto (0°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eU	194	NF	163	NF	NF
Charpi tenacidad al impacto (-20°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eU	265	NF	28	180	130
Charpi tenacidad al impacto ($+23^\circ\text{C}$) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eU	41,3	49,4	7,6	43,7	48,8
Charpi tenacidad al impacto (0°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eU	28,9	12,6	2,0	6,9	19,4
Charpi tenacidad al impacto (-20°C) [kJ/m^2]/ISO 179-2/1eU	2,6	2,1	1,4	1,5	3,3
Claridad (1 mm*) [%]/ASTM D 1003	15	25	12	35	68
Claridad (50 μm **) [%]	15	17	10	20	17

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B	Ejemplo comparativo C
5 [%]/ASTM D 1003					
Blanqueo bajo fatiga (23° C)	0	0	0	9,4	12,0
[mm]/método de abovedado					
NF: sin fractura					
*) Placas moldeadas por inyección que tienen un espesor de 1 mm					
**) Películas que tienen un espesor de 50 µm (no se observaron dependencias claras del valor de claridad)					

En comparación con el ejemplo comparativo A, las composiciones de copolímeros de propileno de acuerdo con la presente invención tienen una tenacidad mejorada, en particular a bajas temperaturas. En comparación con los ejemplos comparativos B y C, se consigue una transparencia significativamente mejor sin que la tenacidad se deteriore de manera importante.

Análisis

La producción de las muestras de ensayo requeridas para los ensayos relacionados con el uso y para los ensayos propiamente dichos, se llevó a cabo de acuerdo con las referencias indicadas en la tabla 3.

Para determinar datos analíticos en las fracciones de producto, los polímeros o composiciones de polímeros preparados se sometieron a fraccionamiento por medio de TREF tal como describe L. Wild, "Temperature Rising Elution Fractionation", Advanced Polym. Sci. 98, 1-47, 1990, en xileno. Las fracciones fueron eluidas a 40, 70, 80, 90, 95, 100, 110 y 125°C y asignadas al polímero de propileno A preparado en el reactor I o al copolímero de propileno B preparado en el reactor II. Como copolímero de propileno-etileno B, se hizo uso de las fracciones combinadas de un TREF eluidas a temperaturas de hasta 70°C inclusive. Como polímero de propileno A, se hizo uso de las fracciones combinadas de una TREF eluidas por encima de 70°C.

La transición fragilidad/tenacidad se determinó por medio del ensayo de perforación descrito en ISO 6603-2/40/20/C/4.4. La velocidad del punzón se eligió en 4,4 m/s, el diámetro del anillo de soporte fue de 40 mm y el diámetro del anillo de impacto fue de 20 mm. Se sujetó la muestra de ensayo. La geometría de la muestra de ensayo fue de 6 cm x 6 cm con un espesor de 2 mm. Para determinar la curva de dependencia de la temperatura, se efectuaron mediciones en etapas de 2°C en el intervalo de temperatura de 26°C a -35°C empleando una muestra de ensayo precalentada/preenfriada a la respectiva temperatura.

En los presentes ejemplos, la transición fragilidad/tenacidad se determinó a partir de la deformación total en mm definida como el desplazamiento a través del cual se hizo recorrer el punzón cuando la fuerza había pasado a través de un máximo y descendido a 3% de la fuerza máxima. Para los fines de la presente invención, la temperatura de transición fragilidad/tenacidad se define como la temperatura a la cual la deformación total se encuentra al menos 25% por debajo de la deformación total media de los 5 puntos de medición precedentes.

La determinación de los valores de claridad se efectúa de acuerdo con la norma ASTM D 1003. Los valores se determinaron en muestras que contienen 2.200 ppm de Millad 3988. Las muestras de ensayo eran placas moldeadas por inyección que tienen una longitud de borde de 6 x 6 cm y un espesor de 1 mm. Las muestras de ensayo fueron moldeadas por inyección a una temperatura de la masa fundida de 250°C y una temperatura de la superficie del útil de 30°C. Para determinar el valor de claridad de películas, se produjeron mediante prensado películas que tienen un espesor de 50 µm. Después de un tiempo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente para la posterior cristalización, las muestras de ensayo se sujetaron en el dispositivo de sujeción frente al orificio de entrada de un Hazegard System XL 211 de Pacific Scientific y se realizó luego la medición. El ensayo se efectuó a 23°C, siendo examinada cada muestra de ensayo una vez en la parte media. Para obtener una media, se ensayaron en cada caso 5 muestras de ensayo.

El comportamiento en el blanqueo por fatiga fue evaluado por medio del método del abovedado. En el método del abovedado, el blanqueo bajo fatiga se determinó por medio de un aparato de dardo descendente como se especifica en DIN 53443 Parte 1 empleando un dardo descendente con una masa de 250 g, un diámetro del punzón de 5 mm y un radio de la bóveda de 25 mm. La caída fue de 50 cm. Como muestra de ensayo, se hizo uso de un disco circular moldeado por inyección que tiene un diámetro de 60 mm y un espesor de 2 mm. La muestra de ensayo fue moldeada por inyección a una temperatura de la masa fundida de 250°C y una temperatura en la superficie del útil de 30°C. El ensayo se realizó a 23°C, siendo sometida cada muestra de ensayo a un solo ensayo de impacto. La muestra de ensayo se depositó en primer lugar sobre un anillo de soporte sin quedar sujeta y posteriormente se soltó el dardo descendente. Para obtener la media, se ensayaron al menos 5 muestras de ensayo. El diámetro de la región visible de blanqueo por fatiga se registra en mm y se determinó midiendo esta región en la dirección de flujo y perpendicularmente a la misma en el lado del disco circular opuesto a aquel en el cual se produce el impacto, y calculando la media de los dos valores.

ES 2 291 651 T3

El contenido en C₂ y la estructura de los copolímeros de propileno-etileno se determinaron por medio de espectroscopía ¹³C-NMR.

El módulo E se midió de acuerdo con ISO 527-2:1993. La muestra del ensayo de tipo 1 requiere una longitud total de 150 mm y una sección paralela de 80 mm fue moldeada por inyección a una temperatura de la masa fundida de 250°C y una temperatura en la superficie del útil de 30°C. Para permitir que se presente la posterior cristalización, la muestra de ensayo fue almacenada durante 7 días bajo condiciones normales de 23°C/50% de humedad atmosférica. Para el ensayo se utilizó una unidad de ensayo modelo ZO22 de Zwick-Roell. El sistema de medición del desplazamiento en la determinación del módulo E tenía una resolución de 1 µm. La velocidad de ensayo en la determinación del módulo E fue de 1 mm/min, de otra manera 50 mm/min. El límite elástico en la determinación del módulo E se encontraba en el intervalo de 0,05%-0,25%.

La determinación del punto de fusión se realizó por medio de DSC (calorimetría de barrido diferencial). La medición se efectuó de acuerdo con la norma ISO 3146 empleando una primera etapa de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto hasta 200°C, una cristalización dinámica a una velocidad de enfriamiento de 20°C por minuto hasta 25°C y una segunda etapa de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto de nuevo hasta 200°C. El punto de fusión es entonces la temperatura a la cual la curva de entalpía *versus* temperatura medida durante la segunda etapa de calentamiento exhibe un máximo.

La determinación de la masa molar M_n y de la distribución de masa molar M_w/M_n se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) a 145°C en 1,2,4-triclorobenceno empleando un aparato GPC modelo 150C de Waters. Los datos fueron evaluados por medio del software Win-GPC de HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hardund Software mbH, Ober-Hilbersheim. Las columnas fueron calibradas por medio de referencias de polipropileno que tienen masas molares de 100 a 107 g/mol.

La determinación de la viscosidad límite, especial del valor límite del índice de viscosidad cuando la concentración de polímero es extrapolada a cero, se llevó a cabo en decalina a 135°C de acuerdo con ISO 1628.

Las viscosidades bajo esfuerzo cortante se determinaron por el método basado en ISO 6721-10 (aparato RDS con geometría de placa/placa, diámetro = 25 mm, amplitud = 0,05-0,5, tiempo de precalentamiento = 10-12 min, T = 200-230°C). La relación de la viscosidad bajo esfuerzo cortante del copolímero de propileno B a la del copolímero de propileno A se determinó a una velocidad de esfuerzo cortante de 100 s⁻¹. La temperatura de medición fue de 220-230°C.

Para determinar la temperatura de transición vítrea por medio de DMTA de acuerdo con ISO 6721-7, una muestra de ensayo que tiene dimensiones de 10 mm x 60 mm y un espesor de 1 mm fue estampada a partir de una chapa prensada a partir de la masa fundida, 210°C, 7 min a 30 bar, velocidad de enfriamiento después de finalizar el prensado = 15 K/min. La muestra de ensayo se sujetó en el aparato y se inició la medición a -100°C. La velocidad de calentamiento fue de 2,5 K/min y la frecuencia de medición fue de 1 Hz.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero de propileno que comprende:

- A) un polímero de propileno que contiene de 0 a 10% en peso de olefinas distintas de propileno y
- B) al menos un copolímero de propileno que contiene de 12 a 18% en peso de olefinas distintas de propileno,

en donde el polímero de propileno A y el copolímero de propileno B están presentes como fases separadas, la relación en peso de polímero de propileno A al copolímero de propileno B es de 80:20 a 60:40 y las composiciones de copolímeros de propileno presentan un valor de claridad de $\leq 30\%$, basado en una longitud de recorrido de la composición de copolímero de propileno de 1 mm, y la temperatura de transición fragilidad/tenacidad de las composiciones de copolímeros de propileno es $\leq -15^{\circ}\text{C}$.

2. Una composición de copolímero de propileno según la reivindicación 1, en donde el polímero de propileno A es un homopolímero de propileno.

3. Una composición de copolímero de propileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero de propileno A tiene una estructura isotáctica.

4. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la olefina distinta de propileno es exclusivamente etileno.

5. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el valor para el blanqueo bajo fatiga, determinado por el método de la bóveda a 23°C , es de 0 a 8 mm.

6. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero B está dispersado en forma finamente dividida en la matriz A.

7. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende de 0,1 a 1% en peso, basado en el peso total de la composición de copolímero de propileno, de un agente nucleante.

8. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la temperatura de transición vítrea del copolímero de propileno B, determinada por medio de DMTA (análisis mecánico-térmico dinámico) es del orden de -20°C a -40°C .

9. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la relación de la viscosidad bajo esfuerzo cortante del copolímero de propileno B a la del polímero de propileno A a una velocidad de esfuerzo cortante de 100 s^{-1} es del orden de 0,3 a 2,5.

10. Una composición de copolímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la distribución de masa molar M_w/M_n es del orden de 1,5 a 3,5.

11. Un procedimiento para la preparación de una composición de copolímero de propileno como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde se efectúa una polimerización en múltiples etapas y se emplea un sistema catalítico basado en compuestos de metaloceno.

12. Uso de una composición de copolímero de propileno como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de fibras, películas o artículos de moldeo.

13. Una fibra, película o artículo de moldeo que comprende una composición de copolímero de propileno como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, preferentemente como un componente sustancial.