



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 300**

51 Int. Cl.:
C08F 297/08 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05011990 .8**
86 Fecha de presentación : **26.06.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1580207**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Copolímero al azar de propileno.**

30 Prioridad: **27.06.2001 EP 01115471**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

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

72 Inventor/es: **Jääskeläinen, Pirjo;**
Hafner, Norbert;
Pitkänen, Päivi;
Gahleitner, Markus;
Tuominen, Olli y
Töltsch, Wilfried

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

ES 2 273 300 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero al azar de propileno.

5 La presente invención hace referencia a un copolímero al azar de propileno preparado mediante copolimerización de propileno con un comonómero, siendo el comonómero etileno o una α -olefina que comprende como mínimo cuatro átomos de carbono, en particular etileno.

10 Los copolímeros al azar de propileno, en particular con etileno como comonómero, presentan multitud de aplicaciones, por ejemplo en la producción de películas poliméricas, artículos producidos mediante moldeo por soplado o moldeo por inyección, fibras y tubos. Entre estas aplicaciones, la más importante es el uso para la producción de películas. Dicha película puede por ejemplo, ser usada para el envasado como el envasado de alimentos.

15 En general, para la producción de copolímeros al azar de propileno, el propileno se copolimeriza con una α -olefina por reacción de polimerización en suspensión o en fase gas en presencia de un catalizador apropiado. La cantidad de comonómero generalmente no supera el 10% molar del polímero total.

20 En la producción de dicho copolímero al azar es deseable que el comonómero se distribuya al azar en el polímero final, es decir que las unidades de comonómero no formen bloques que comprendan únicamente unidades de comonómero, sino que se distribuyan uniformemente en forma de unidades individuales dentro de los bloques de polipropileno que constituyen esencialmente las cadenas poliméricas.

25 Los procedimientos convencionales para la producción de copolímeros al azar de propileno sólo permiten generalmente la producción de copolímeros con una distribución predeterminada de comonómeros. Esta distribución puede ser ajustada únicamente hasta cierto punto variando la temperatura del procedimiento.

30 Sin embargo, se sabe que propiedades importantes del copolímero, tal como la transparencia de una película que contiene el copolímero o el contenido de solubles de xileno de un copolímero, están decisivamente influidas por la distribución del comonómero.

También se ha descubierto que en copolímeros al azar de propileno producidos según los procedimientos convencionales los comonómeros se concentran en cadenas poliméricas cortas. Esto afecta negativamente a las propiedades del material polimérico y aumenta el contenido indeseado de solubles de xileno.

35 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar materiales de copolímeros al azar de propileno con propiedades que pueden ser moduladas de manera precisa mediante el control de la distribución de comonómero.

40 Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar copolímeros al azar de propileno con un reducido contenido de solubles de xileno.

45 La presente invención se basa en el descubrimiento de que los objetivos anteriormente mencionados se pueden conseguir mediante un copolímero al azar de propileno que puede ser obtenido a través de un procedimiento multietapa para la producción de copolímeros al azar de propileno que comprende como mínimo dos zonas de reacción, en el cual la copolimerización del propileno y el comonómero se lleva a cabo subsiguientemente en las diferentes zonas de reacción, que funcionan a diferentes temperaturas.

50 Los polipropilenos de la presente invención se pueden producir mediante un procedimiento para la preparación de un copolímero al azar de propileno que comprende la polimerización del propileno con un comonómero, siendo el comonómero etileno o una α -olefina que contiene un mínimo de cuatro átomos de carbono, en presencia de un catalizador, en un procedimiento multietapa que comprende la polimerización del propileno con un comonómero en una primera zona de reacción que incluye como mínimo un reactor en suspensión para dar lugar al primer producto de polimerización, transferencia del citado primer producto hacia una segunda zona de reacción que incluye como mínimo un reactor en fase gas y polimerización del propileno con un comonómero en el citado reactor en fase gas en presencia del citado primer producto de polimerización, en el que la temperatura en el interior del reactor en fase gas es como mínimo 10°C superior a la del reactor en suspensión.

60 Los copolímeros al azar de propileno de la presente invención pueden tener una distribución de etileno a elección y por lo tanto es posible ajustar con precisión las propiedades del polímero producido. Por consiguiente, las propiedades del polímero pueden ser elegidas en función de la aplicación deseada, de manera tal que se obtienen polímeros con excelentes propiedades para muchos tipos de aplicaciones. Por ejemplo, es posible obtener un copolímero al azar de propileno con una distribución de comonómero muy estrecha por un lado, y por otro lado, un polímero con una distribución de comonómero muy ancha multi- o bimodal según se desee, por ejemplo, para aplicaciones de películas.

65 Además, es una ventaja del procedimiento que debido a la distribución a elección de comonómero habitualmente se obtienen polímeros con bajo contenido de solubles de xileno (XS). De esta manera, se evitan los problemas en el procedimiento que pueden ser causados por polímeros con mayor contenido en XS. Además, aún en el caso de que se

ES 2 273 300 T3

obtingan polímeros con un contenido XS relativamente alto, estos valores de XS no son perjudiciales dada la ventajosa distribución de comonomero.

5 Por ejemplo, para la aplicación más importante de copolímeros al azar de propileno como materiales para películas, la invención proporciona copolímeros con baja temperatura de inicio de sellado SIT, buenas propiedades ópticas tal como buena transparencia y elevado brillo, elevada resistencia mecánica y una película muy blanda.

10 No obstante, el procedimiento también permite ajustar de manera precisa y por lo tanto optimizar las propiedades del copolímero al azar producido con respecto a otras aplicaciones tales como el moldeo por soplado, moldeo por inyección, aplicaciones de fibras y tubos. Por ejemplo, los productos de moldeo por soplado o inyección hechos a partir de copolímeros según la invención poseen buenas propiedades ópticas, brillo y elevada resistencia mecánica. Además, dan lugar a menos problemas de sabor y olor.

15 Es una ventaja añadida de la invención que el polímero pueda tener un elevado contenido de comonomero, en particular de etileno, el cual cuando se usa en aplicaciones como película no da lugar a eflorescencia de la película, por lo que proporciona y mantiene buenas propiedades ópticas, especialmente la transparencia, de la película.

20 En el procedimiento para la producción del polipropileno según la presente invención la temperatura en el interior del reactor en fase gas es como mínimo 10°C y más preferentemente como mínimo 15°C más elevada que la del reactor en suspensión.

El contenido de comonomero del producto producido en el reactor en fase gas puede ser inferior, igual o superior al del producto producido en el reactor en suspensión.

25 Evidentemente, a causa de la naturaleza multietapa del procedimiento, ambos productos, después de ser producidos, son inseparablemente mezclados el uno con el otro. Las propiedades del producto producido en los reactores en fase gas, tal como su contenido de etileno, pueden sin embargo ser determinadas considerando los valores correspondientes para el producto del reactor en suspensión y el polímero final y teniendo en cuenta la distribución de la producción.

30 Preferentemente, en el procedimiento, el contenido de comonomero del producto producido en el reactor en fase gas es igual o superior al del producto producido en el reactor en suspensión, y de manera particularmente preferente, el contenido de comonomero del producto producido en el reactor en fase gas es superior al del producto producido en el reactor en suspensión.

35 Esta realización preferente del procedimiento aún potencia más la flexibilidad del procedimiento con relación al control de la distribución de comonomero y por lo tanto al ajuste preciso de las propiedades del polímero producido.

40 Preferentemente, el contenido de comonomero del producto producido en el reactor en fase gas es como mínimo 0,5% en peso, más preferentemente como mínimo 1% en peso, superior al del producto producido en el reactor en suspensión.

45 Más preferente, el comonomero usado en el procedimiento y por lo tanto incluido en el polímero de la presente invención es etileno. Los copolímeros al azar de propileno-etileno resultan particularmente adecuados para aplicaciones como las mencionadas con anterioridad.

En el procedimiento resulta más preferente que el contenido de etileno del producto producido en el reactor en suspensión sea del 2 al 6% en peso, más preferentemente del 2 al 4% en peso.

50 Más preferente, el contenido de etileno del producto producido en el reactor en fase gas es del 3 al 12% en peso, más preferentemente del 4 al 10% en peso.

55 El término "reactor en suspensión" designa cualquier reactor, tal como reactores continuos, reactores discontinuos de tanque agitado o reactores tipo bucle que funcionan en masa o en suspensión, incluyendo condiciones supercríticas, en las que el polímero se forma en forma de partículas.

Preferentemente, el reactor en suspensión del procedimiento funciona como reactor en masa. "En masa" significa una polimerización en un medio de reacción que contiene como mínimo un 60% en peso de monómero.

60 Preferentemente, el reactor en masa es un reactor tipo bucle.

Más preferentemente, en el procedimiento la temperatura en el interior del reactor en suspensión es de 70°C o superior.

65 Aún más preferentemente, en el procedimiento la temperatura del reactor en fase gas es de 80°C o superior, más preferentemente 85°C o superior.

ES 2 273 300 T3

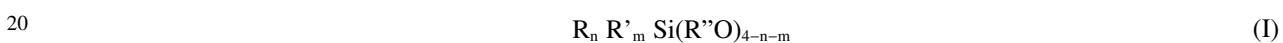
En el procedimiento, en cada uno de los reactores diferentes -reactor en suspensión y reactor en fase gas- se produce una parte del copolímero al azar de propileno final. Esta distribución de la producción entre los reactores se puede ajustar según las propiedades deseadas del copolímero producido.

5 Resulta preferente que la distribución de la producción entre el reactor en suspensión y el reactor en fase gas sea del 30:70 al 70:30, más preferentemente del 40:60 al 60:40, siendo aún más preferente del 45:55 al 55:45.

En el procedimiento pueden usarse todos los catalizadores adecuados para la polimerización de polipropileno con etileno o una α -olefina, tal como catalizadores de centro activo único y catalizadores Ziegler-Natta. Si se utilizan
10 catalizadores de centro activo único, los descritos en WO 95/12627 y WO 00/34341 son preferentes.

En una realización preferente del procedimiento, se usa un sistema catalítico tipo Ziegler-Natta constituido por un componente catalítico (incluyendo componentes catalíticos de vinilo modificados), un cocatalizador y un donador de electrones externo. Tales sistemas catalíticos están descritos, por ejemplo, en US 5,234,879, WO 92/19653, WO
15 92/19658 y WO 99/33843 y sistemas que comprenden componentes catalíticos de vinilo modificados en WO 99/24478 y WO 99/24479. El contenido de estos documentos se incluyen en esta descripción como referencia.

Generalmente, los donadores externos son donadores basados en silanos de fórmula (I)



en la que

25 R y R' pueden ser iguales o diferentes y corresponder a un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico, o a un grupo aromático;

R'' es metilo o etilo;

30 n es un entero de 0 a 3;

m es un entero de 0 a 3; y

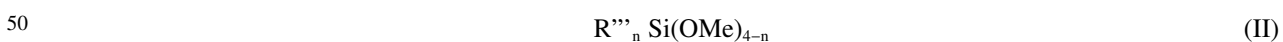
n+m es 1 a 3.

35 Los grupos alifáticos de las definiciones de R y R' pueden ser saturados o insaturados.

Preferentemente, R y R' son hidrocarburos lineales de C₁ a C₁₂ los cuales incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, octilo y decanilo. Como ejemplos de grupos alquílicos ramificados saturados C₁₋₈ adecuados, se pueden mencionar
40 los siguientes: isopropilo, isobutilo, isopentilo, tert-butilo, tert-amilo y neopentilo. Grupos cíclicos alifáticos que contienen de 4 a 8 átomos de carbono comprenden por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Según el presente procedimiento los donadores usados pueden ser donadores fuertemente coordinantes que forman complejos relativamente fuertes con la superficie del catalizador, principalmente con la superficie de MgCl₂ en presencia de un alquilo de aluminio y TiCl₄.

Típicamente, esta clase de donadores tienen la estructura de la fórmula general (II):



en la que

55 R''' es un grupo alifático ramificado o un grupo aromático o cíclico.

n es 1 ó 2, preferentemente 2 [Härkönen y otros, Macromol. Chem. 192 (1991) 2857-2863].

En particular, el donador externo se elige del grupo consistente en diciclopentil dimetoxisilano, diisopropil dimetoxisilano, diisobutil dimetoxisilano y di-*t*-butil dimetoxisilano, más preferentemente diciclopentil dimetoxisilano (donador D).

Opcionalmente, las principales etapas de polimerización pueden ser precedidas por una prepolimerización en la cual se produce hasta un 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 10% en peso y más preferentemente del 0,5 al 5%
65 en peso de la cantidad total de polímero.

La presente invención hace referencia a un copolímero al azar de propileno que puede ser obtenido mediante el procedimiento anteriormente descrito.

La invención da a conocer un copolímero al azar de propileno preparado mediante la copolimerización de propileno con un comonómero, siendo el comonómero etileno o una α -olefina que comprende como mínimo cuatro átomos de carbono.

El TREF (fraccionamiento por incremento de la temperatura de elución) es un método común para fraccionar poliolefinas en función de sus distintas solubilidades. Para el polipropileno se ha demostrado que los fractogramas TREF reflejan cualitativamente la distribución de la isotacticidad en el polímero. La longitud media de las cadenas isotácticas aumenta casi linealmente al aumentar la temperatura de elución (P. Ville y colaboradores, Polymer 42 (2001) 1953-1967). Los resultados además muestran que el TREF no fracciona estrictamente el polipropileno según la tacticidad, sino en función de las secuencias cristalizables más largas dentro de la cadena. Por ello, la solubilidad de la cadena polimérica de polipropileno únicamente está influida por la concentración y la distribución de defectos estéricos.

Según la presente invención se ha encontrado que el presente procedimiento proporciona una distribución uniforme de comonómero en el copolímero de propileno. Los comonómeros actúan como defectos estéricos y por ello interrumpen la secuencia de monómeros isotácticos de propileno. Mediante una distribución uniforme de comonómeros se obtiene una distribución uniforme de defectos estéricos, es decir, mediante el procedimiento de la invención es posible ajustar la distribución de defectos y por lo tanto la distribución de la isotacticidad del polímero de polipropileno.

Por ello es posible determinar la distribución de comonómero y por consiguiente su modalidad mediante el método TREF que se describe en detalle en la sección de ejemplos.

El término “modalidad de la distribución de comonómero del copolímero” se refiere a la forma de la curva en el fractograma TREF, es decir, el aspecto del gráfico que muestra la fracción de peso del polímero en función de la temperatura de su solución.

Si el polímero se produce en un procedimiento multietapa, p.ej. mediante el uso de contenidos de etileno distintos en cada reactor, cada una de las diferentes fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrá su propia distribución de comonómero que podrá diferir considerablemente de las otras. La curva TREF del polímero final resultante se obtiene como superposición de las curvas TREF obtenidas para las diferentes fracciones de polímero.

Por consiguiente, esta curva mostrará, por ejemplo, dos o más máximos distintos, un máximo y uno o más escalones, o será como mínimo de anchura distinta en comparación con las curvas de las fracciones individuales. La curva TREF tiene una forma tal que para un experto en la materia resulta claro que la curva ensanchada se origina por superposición de dos o más curvas TREF diferentes y por lo tanto muestra una distribución multimodal de etileno.

Un polímero que muestra tal curva TREF se dice que tiene una “distribución de comonómero multimodal”.

Por consiguiente, una “distribución de comonómero bimodal” designa el caso en que la curva TREF del polímero final se origina a partir de dos fracciones poliméricas con diferentes distribuciones de etileno. Estas curvas TREF por ejemplo muestran, dos máximos distintos, un máximo y un escalón, o un ensanchamiento claro. La forma es tal que para un experto en la materia resulta claro que la curva se origina por superposición de dos curvas TREF distintas.

El intervalo de elución se refiere al rango de temperaturas de la elución del polímero determinado a partir de la curva TREF, es decir, el rango de temperatura $T_{\text{final}} - T_{\text{inicio}}$, en la que T_{final} corresponde a la temperatura en la que se eluye la última fracción de polímero, es decir, a esta temperatura el polímero ha sido completamente eluido de la columna, y T_{inicio} es la temperatura en la que el polímero empieza a eluir, es decir, en la que se eluye la primera fracción de polímero (fracción de peso eluido > 0).

El copolímero de esta realización es producido preferentemente según el presente procedimiento y más preferente según todas las realizaciones preferentes del procedimiento en las que el contenido de etileno de los productos del reactor en suspensión y del reactor en fase gas es diferente.

La presente invención da a conocer un copolímero al azar de propileno preparado mediante copolimerización de propileno con un comonómero, siendo el comonómero etileno o una α -olefina con un mínimo de cuatro átomos de carbono, en la que el copolímero al azar es un polímero unimodal y el intervalo de elución se determina mediante la ecuación

$$Y \leq 4.5 \cdot m + 16$$

en la que

Y es el intervalo de elución en °C, y

m es el porcentaje de etileno en el copolímero en % en peso.

Estos polímeros unimodales son preferentemente producidos mediante el procedimiento de la invención en el que el contenido de etileno de los productos del reactor en suspensión y del reactor en fase gas es el mismo.

ES 2 273 300 T3

Las realizaciones preferentes descritas a continuación hacen referencia a todas las realizaciones mencionadas con anterioridad del polímero de la invención, allí donde es apropiado.

5 En todos los copolímeros al azar de propileno según la presente invención, la cantidad de componentes eluidos a temperaturas de hasta 90°C determinada según el método TREF preferentemente es inferior al 50% en peso de la cantidad total de copolímero.

Además, resulta preferente que en el copolímero al azar de propileno de la invención el comonomero sea etileno.

10 Más preferente, el contenido total de etileno del copolímero es del 3% en peso o superior, más preferentemente del 5% en peso o superior.

Más preferente, el contenido total de etileno del copolímero es del 12% en peso o inferior, más preferentemente del 8% en peso o inferior.

15 Es una ventaja adicional del copolímero de la presente invención que, en particular, copolímeros con un alto contenido en etileno > al 4% en peso tengan un contenido comparativamente bajo en solubles de xileno.

20 Preferentemente, el copolímero de la presente invención tiene un contenido de solubles de xileno del 4 al 24% en peso, más preferente del 5 al 15% en peso y aún más preferente del 6 al 10% en peso.

El copolímero al azar de propileno de la presente invención con etileno como comonomero, presenta habitualmente un MFR₂ del 0,5 a 100, preferentemente del 1 a 20.

25 La dispersión de pesos moleculares con una polidispersidad M_w/M_n del copolímero de la invención generalmente es de 2 a 8, preferentemente de 3 a 6.

30 En algunas aplicaciones tales como películas altamente transparentes y envases de pared fina es beneficioso tener una MWD estrecha. La masa molar y la MWD del polipropileno pueden ser modificadas mediante el craqueo químico de las cadenas poliméricas, a menudo denominado reducción de viscosidad ("visbreaking"), para potenciar las propiedades relacionadas con la fluidez del polímero. La reducción de viscosidad se lleva a cabo de forma controlada en la etapa de extrusión usando peróxidos orgánicos de peso molar relativamente alto. Estadísticamente las cadenas de masa molar más elevada se escinden con mayor frecuencia que las moléculas de menor masa molar, resultando en un descenso global de la masa molar media y en un estrechamiento de la MWD y descenso de los valores SHI. La cantidad de peróxido que se alimenta en el extrusionador se controla para alcanzar la masa molar y la MWD deseadas y depende del MFR₂ del producto del reactor.

40 El índice de polidispersidad, PI, que se calcula a partir del punto de cruce entre $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ también indica la MWD. El valor de PI ha demostrado ser dependiente del sistema catalítico. El valor SHI correlaciona mejor con el valor de la MWD obtenido por GPC que el valor de PI.

Además, antes de la producción de un artículo mediante el uso del polímero según la presente invención, pequeñas cantidades de aditivos convencionales como estabilizantes, pigmentos, agentes nucleantes, agentes deslizantes y antiestáticos pueden ser añadidos al copolímero.

45 La presente invención está además relacionada con películas, artículos de moldeo por soplado, artículos de moldeo por inyección, fibras y tubos que comprendan el polímero de la invención, así como el uso del polímero de la invención para la producción de estos productos.

50 A continuación la invención queda más ilustrada mediante ejemplos con referencias a las figuras.

La figura 1 muestra el fractograma TREF del copolímero al azar de propileno/etileno según el ejemplo 1 que posee un contenido global de etileno del 3,3% en peso y del producto del reactor bucle correspondiente, que muestra la distribución del comonomero de etileno en el polímero.

55 La figura 2 muestra el fractograma TREF que representa las funciones TREF continuas ("curvas TREF") del copolímero al azar de propileno/etileno según el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 que poseen un contenido global de etileno de aproximadamente el 5% en peso (5,1 y 4,7 respectivamente) que muestra una distribución comonomérica de etileno bimodal en el polímero del ejemplo 2. Las curvas continuas TREF se calculan a partir de los datos que se muestran en la figura 3.

60 La figura 3 muestra los fractogramas TREF del copolímero al azar de propileno/etileno según el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 que poseen un contenido global de etileno de aproximadamente el 5% en peso (5,1 y 4,7 respectivamente).

65 La figura 4 muestra la curva de fusión del copolímero al azar de propileno/etileno según el ejemplo 3 que posee un contenido global de etileno del 6% en peso.

ES 2 273 300 T3

La figura 5 muestra los valores de módulo de tracción para los copolímeros de la invención en función del contenido total de etileno.

La figura 6 muestra el fractograma TREF de los copolímeros al azar de propileno/etileno de los ejemplos 5 y 6 que presentan una distribución comonomérica de etileno bimodal y que han sido producidos con bajo contenido de etileno en el reactor tipo bucle.

La figura 7 muestra el acumulativo del peso de las fracciones eluidas de los polímeros de los ejemplos 2, 5 y 6.

10 Ejemplos

1) *Métodos de medida*

a) *Método TREF*

El fraccionamiento de las muestras de polipropileno se alcanza mediante el uso de un TREF analítico. Los perfiles TREF se generan usando un instrumento casero similar a un diseño publicado (Wild, L., Trends Polym Sci. 1993, 1, 50).

La muestra se disuelve en xileno (de 2 a 4 mg/mL) a 130°C y se inyecta en la columna a 130°C, que a continuación se enfría a 20°C a una velocidad de 1,5 K/h. La columna (150 mm de longitud) se eluye subsiguientemente con 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a un flujo de 0,5 mL/min a medida que se incrementa la temperatura de 20°C a 130°C a lo largo de 4,5 h. Los resultados, detectados con un detector de IR que funciona a una longitud de onda de 3,41 μm , se presentan en forma de fractograma normalizado a una área constante.

b) *Solubles de xileno (XS)*

Para la determinación de la fracción de solubles de xileno, 2,0 g de polímero se disuelven en 250 mL de *p*-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30 ± 2 min la solución se deja enfriar a temperatura ambiente durante 15 min y a continuación se ajusta a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ durante 30 min. La solución se filtra a través de papel de filtro y se recoge en dos matraces de 100 mL.

La solución del primer recipiente de 100 mL se evapora con corriente de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90°C hasta peso constante. La fracción de soluble de xileno se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$XS\% = (100 \cdot m_1 \cdot v_0) / (m_0 \cdot v_1)$$

en la que

m_0 = cantidad inicial de polímero (g)

m_1 = peso de residuo (g)

v_0 = volumen inicial (mL)

v_1 = volumen de muestra analizada (mL)

c) M_w/M_n

M_w/M_n se determina mediante cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) a 130°C. Se usa 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como eluyente.

d) *Índice de fluidez (MFR)*

MFR_2 se mide según ISO 1133 a 230°C con una carga de 2,16 kg.

e) *Propiedades térmicas*

La temperatura de fusión T_m , la temperatura de cristalización T_{cr} , y el grado de cristalinidad se miden con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 con $3 \pm 0,5$ mg de muestra. Las curvas de cristalización y de fusión se obtienen mediante determinaciones a 10°C/min durante enfriamiento y calentamiento entre 30 y 225°C.

Las temperaturas de fusión y de cristalización se toman como los picos de las endotermas y las exotermas. El grado de cristalinidad se calcula por comparación con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g.

ES 2 273 300 T3

f) *Función de viscosidad y fluidificación por cizalla (SHI)*

Las medidas de viscosidad se realizan con un reómetro dinámico (RDA-II QC).

5 El índice de fluidificación por cizalla SHI, es el parámetro más sensible para obtener información sobre la MWD del polipropileno. SHI se calcula al dividir la viscosidad a cizalla cero entre un valor de viscosidad complejo que se obtiene a un cierto valor constante de esfuerzo de cizalla, G^* .

La viscosidad a cizalla cero se define como

10

$$\eta_0 = \lim G''/\omega (\omega \rightarrow 0).$$

15

La abreviatura $SHI_{(0/50)}$ es la relación entre la viscosidad a cizalla cero y la viscosidad a un esfuerzo de cizalla de 50.000 Pa.

2) *Producción de copolímeros y propiedades de los mismos*

20

Para la producción de copolímeros de propileno se utiliza un procedimiento multietapa en continuo. El procedimiento comprende una etapa de prepolimerización, un reactor tipo bucle y un reactor de lecho fluidizado en fase gas.

25

El catalizador utilizado es altamente activo, catalizador Ziegler-Natta estereoespecífico transesterificado $MgCl_2$ soportado, preparado según US 5,234,879 a una temperatura de titanización de 135°C. El catalizador se pone en contacto con el cocatalizador (trietilaluminio, TEAL), y el donador externo (donador D, diclopentil dimetoxisilano) con una relación Al/Ti de 200 y una relación de Al/D de 10, para dar lugar al sistema catalítico.

30

El sistema catalítico y el propileno se alimentan en el reactor de prepolimerización que funciona a 30°C. El catalizador prepolimerizado se utiliza en los subsiguientes reactores de polimerización.

Propileno, etileno e hidrógeno y el catalizador prepolimerizado se alimentan en el reactor tipo bucle que funciona como reactor en masa a las temperaturas que se indican en la tabla 1 y a una presión de 55 bar.

35

A continuación, la corriente de polímero en suspensión se alimenta del reactor tipo bucle al reactor en fase gas que funciona a las temperaturas que se indican en la tabla 1 y a una presión de 20 bar. Más propileno, etileno e hidrógeno se alimentan en el reactor en fase gas para controlar las propiedades deseadas del polímero final.

40

En los ejemplos comparativos 1 y 2 los copolímeros al azar de propileno se producen del mismo modo que los polímeros de la invención, excepto que en este caso se utilizan dos reactores tipo bucle, que funcionan a la misma temperatura (67°C), en lugar de un reactor en fase gas y un reactor tipo bucle.

La distribución entre reactor tipo bucle/fase gas o reactor tipo bucle/tipo bucle (ejemplos comparativos) es de 70/30 a 40/60.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

Tabla 1:

Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Al/D	10	10	10	10	10	10	10	10
mol/mol								
Al/Ti	200	200	200	200	200	200	200	200
mol/mol								
Distribución								
producción	70:30	40:60	45:55	45:55	50:50	55:45	60:40	60:40
Bucle:GPR/2° bucle								
Bucle								
Temperatura	70	70	70	70	75	75	67	67
°C								
% en peso	3,2	3,9	3,4	3,5	2,0	2,0	3,5	4,7
Etileno								
MFR ₂	1,5	1,5	1,5	1,4	7,8	1,6	1,5	1,5
g/10min								
GPR/2° bucle								
Temperatura	85	85	85	85	85	85	67	67
°C								
Producto Final								
Etileno	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,5	4,7
% en peso								
MFR ₂	1,3	1,3	1,5	1,4	8,3	1,5	1,5	1,5
g/10min								

ES 2 273 300 T3

Para la producción de películas, los siguientes aditivos se añaden a los copolímeros de los ejemplos 1 a 3, 5 y 6 y el ejemplo comparativo 1:

Irganox B215	1500 ppm
Estearato de calcio	1000 ppm
Erucamida	1000 ppm
Oleamida	1000 ppm
Syloblock 45	1800 ppm

Los copolímeros para películas para moldes (ejemplos 1 a 3 y 6) se reducen de viscosidad con Triganox 101 con una extrusora de laboratorio de doble-tornillo BE-40.

Para los tests de moldeo por soplado, se produjo el polímero del ejemplo 4. El aditivo de envasado para este polímero fue 1500 ppm de Irganox B225, 500 ppm de estearato de calcio y 2000 ppm de Millad 3988.

3) Evaluación del material

a) Estructura polimérica y propiedades

Los resultados analíticos de los polímeros de la tabla 1 se reúnen en la tabla 2.

b) Contenido de etileno y distribución

El contenido de etileno en el producto tipo bucle varía entre el 2,0 y 3,9% en peso. El contenido final de etileno es del 3,3 al 3,7% en peso, 5 al 6% en peso.

La diferente distribución de etileno de dos copolímeros con elevado contenido de etileno queda claramente demostrada en las curvas TREF (figuras 2 y 3).

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2:

Resultados de los tests analíticos para películas para moldeo por soplado										
Muestra	Ejemplo 1 Ejemplo 2 Ejemplo 3 Ejemplo 4 Ejemplo 5 Ejemplo 6 Ej. Comp. 1 Ej. Comp. 2									
Gránulos										
MFR ₂	g/10min	7,3*	7,9*	7,2*	1,4	8,3	5,1*	8,0*	8,0*	
Etero	% en peso	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,2	4,7	
	% molar	4,95	7,65	9,0	8,7			4,7		
XS	% en peso	5,7	9,1	11,1	11,1	6,7	23,6	6,0	11	
Intervalo de elución	°C	30,2	58,5	60,5	60,5	66,4	78,6		40,9	
T _m del PP	°C	142,8	137,2	137,6	139,2	143,0	139,9	142,0	136,2	
Cristalinidad	%	39,3	32,7	29,9	28,9	40,0	26,4		34,1	
RD _A , Viscosidad Cero	Pas	2500	2450	2720	24600	3540	3250	2420		
SHI (0/50)	Pa	3,9	3,8	3,7	6,7	6,9	4,3	3,7		
*viscosidad reducida										

ES 2 273 300 T3

c) Comportamiento al fundir

El contenido de etileno en bucle determina el punto de fusión del producto, y es entre 137 y 147°C a pesar del mayor contenido de etileno en GPR.

El mayor contenido de etileno en GPR se observa en el ensanchamiento del rango de fusión. La forma de la curva DSC indica una baja temperatura de inicio de sellado y buenas propiedades sellantes (figura 4).

d) Resultados del test de películas para moldes y productos de moldeo por soplado

Los resultados del test de los productos películas para moldes y productos de moldeo por soplado con los polímeros anteriormente descritos se recogen en la tabla 3.

TABLA 3

Resultados del test mecánico de las películas para moldes (ejemplos 1 a 3, 5 y 6 y ejemplo comparativo 1) y productos de moldeo por soplado (ejemplo 4)								
Muestra		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. Comp. 1
MFR ₂	g/10min	7,3	7,9	7,2	1,4	8,3	5,1	8,0
Eteno	% peso	3,3	5,1	6	5,8	3,7	6,0	3,2
Esfuerzo								
tracción a	MPa	24,5	19,8	18,1	19,5	24,1	16,8	25,2
fluencia								
Módulo de								
tracción	MPa	880	635	550	580	830	470	943
Muesca								
Charpy a	kJ/m ²	4,1	6	10,7	43,2	5,2	25,8	5,4
t.a.								
Turbidez								
placa 2mm	%	85,3	82,6	80	20			85
Brillo		90	86	85	106			88
Película 50								
micron								
1% Módulo								
sec.	MPa	418	324	295	345	380	260	411
Turbidez	%	3	3,3	3,2	4	2,4	0,7	2,0
Brillo		132	130	130	118	139	147	

REIVINDICACIONES

1. Copolímero al azar de propileno preparado mediante copolimerización de propileno con un comonómero, siendo el comonómero etileno o una α -olefina que comprende como mínimo 4 átomos de carbono, en el que el polímero al azar es un polímero unimodal y el intervalo de elución determinado mediante el método TREF viene dado por la ecuación

$$Y \leq 4.5 \cdot m + 16$$

en la que

Y es el intervalo de elución en °C y

m es el porcentaje de etileno en el copolímero en % en peso.

2. Copolímero al azar de propileno, según la reivindicación 1, en el que la cantidad de componentes de dicho copolímero, que eluyen a temperaturas de hasta 90°C, determinada según el método TREF es inferior al 50% en peso de la cantidad total de copolímero.

3. Copolímero al azar de propileno, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el comonómero es etileno.

4. Copolímero al azar de propileno, según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido total de etileno es del 3% en peso o superior, preferentemente del 5% en peso o superior.

5. Copolímero al azar de propileno, según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido total de etileno es del 12% en peso o inferior, preferentemente del 8% en peso o inferior.

6. Copolímero al azar de propileno, según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido de solubles de xileno es del 4 al 24% en peso, más preferente del 5 al 15% en peso y aún más preferente del 6 al 10% en peso.

7. Película que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Artículo que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo ha sido producido mediante moldeo por soplado.

9. Artículo que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo ha sido producido mediante moldeo por inyección.

10. Fibra que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

11. Tubo que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

12. Uso de un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para la producción de una película, o un artículo mediante moldeo por soplado o moldeo por inyección, una fibra o un tubo.

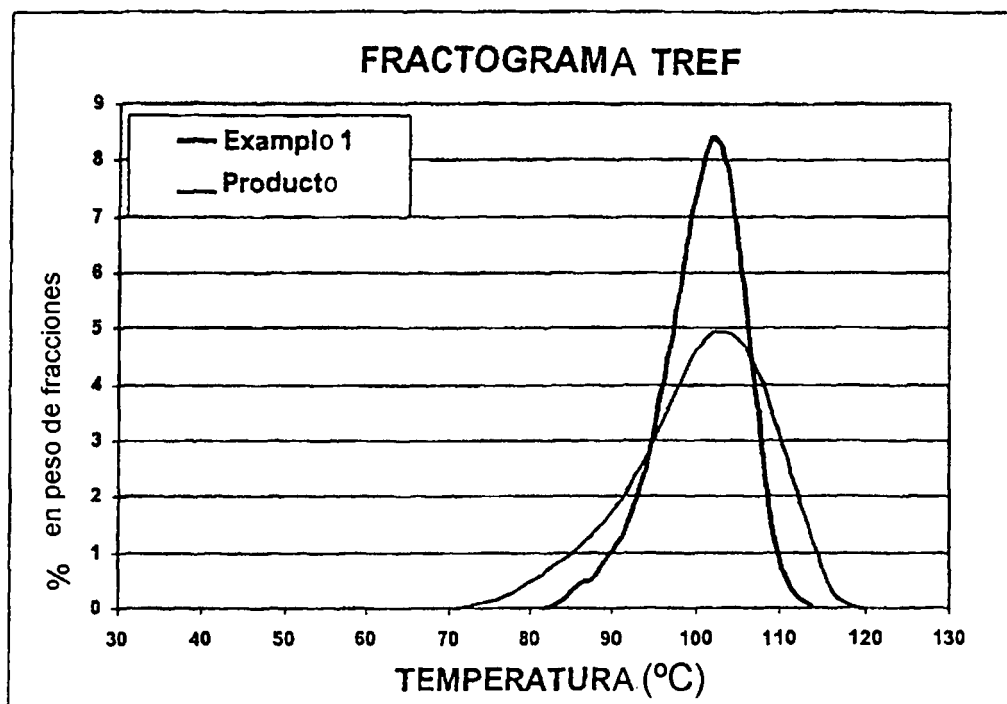


Fig. 1

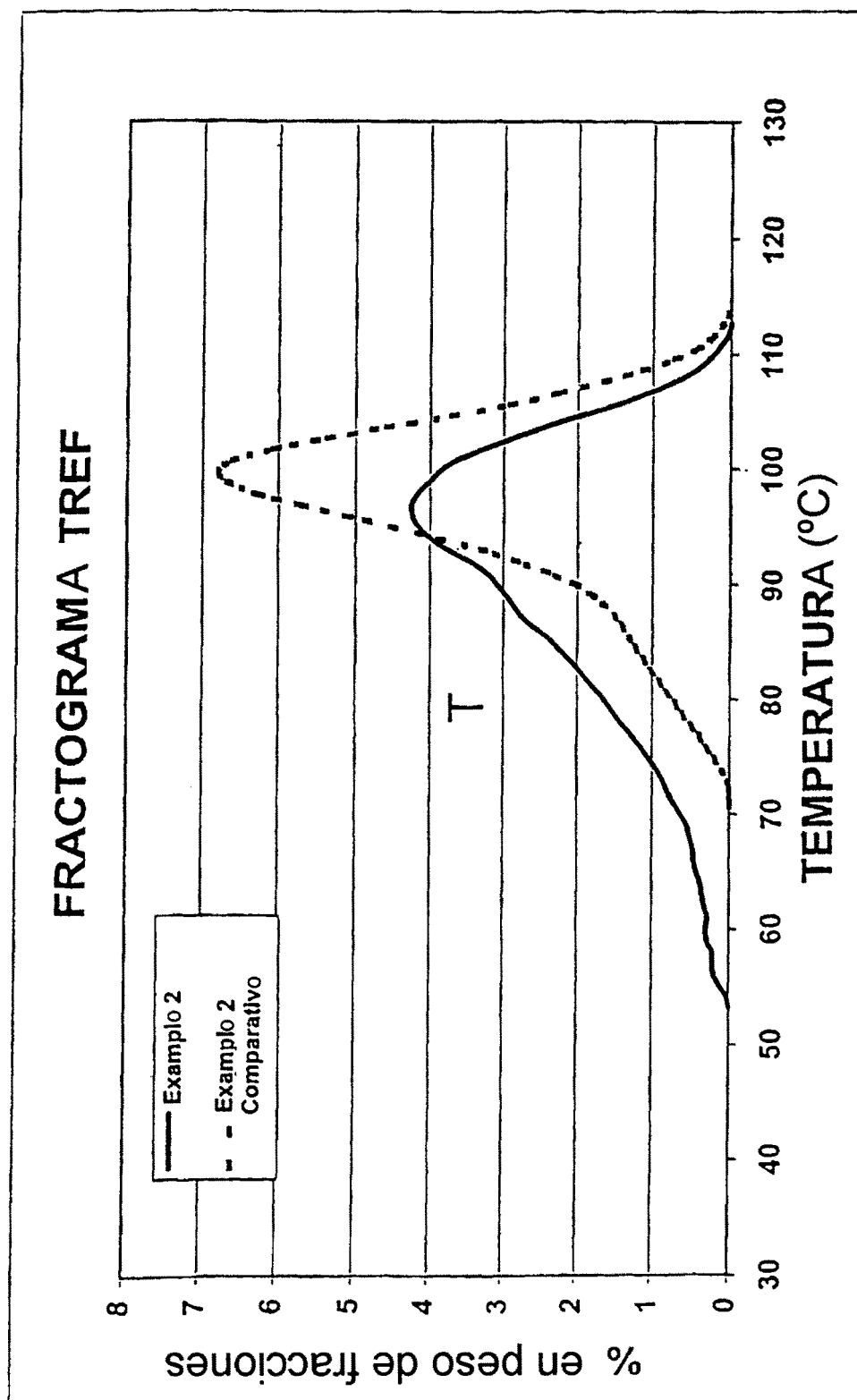


Fig. 2

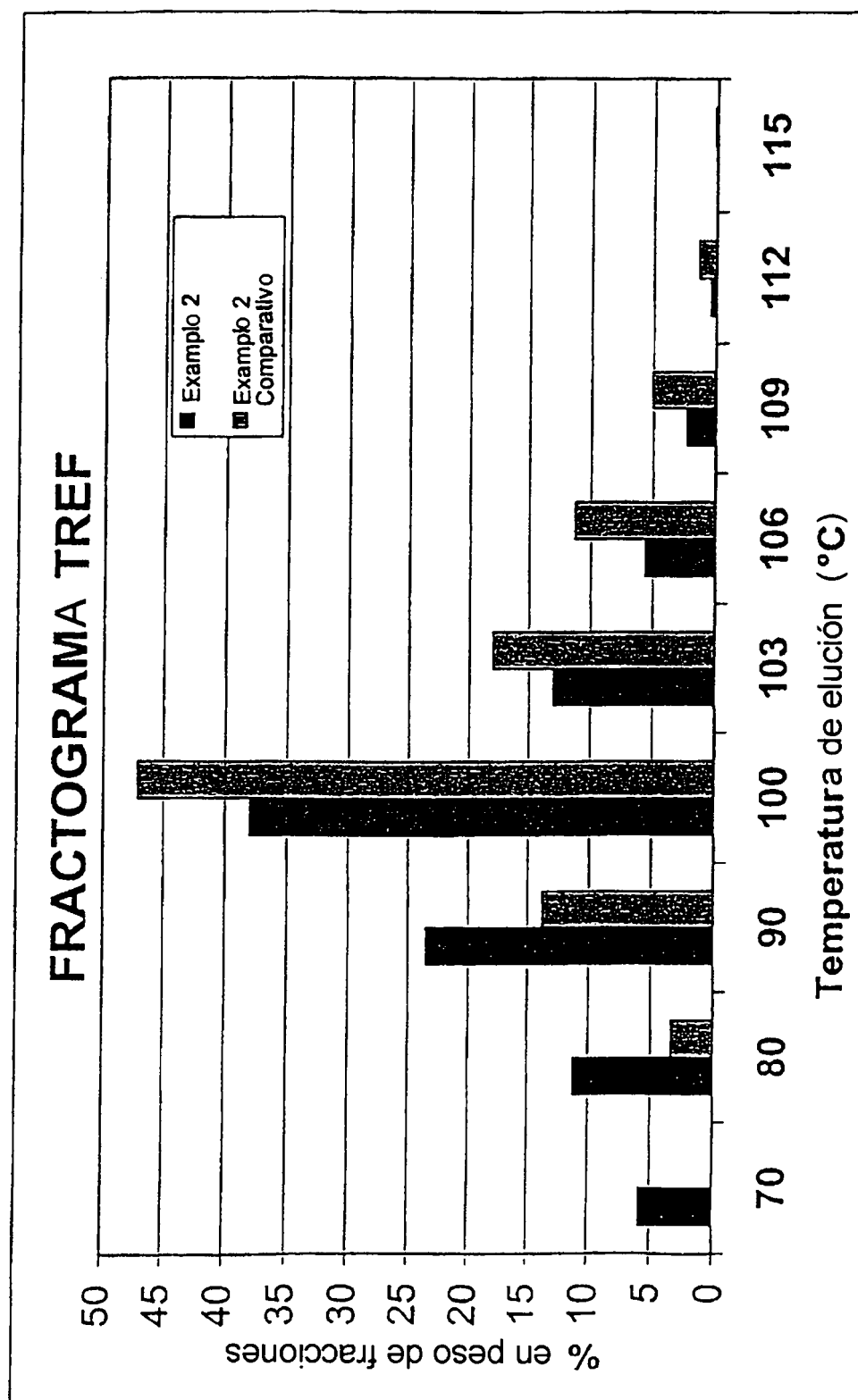


Fig. 3

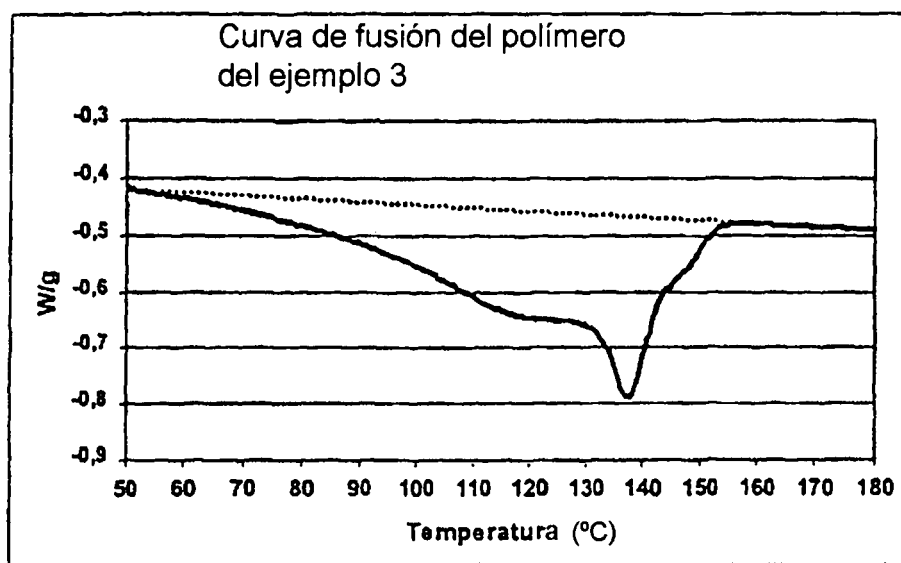


Fig. 4

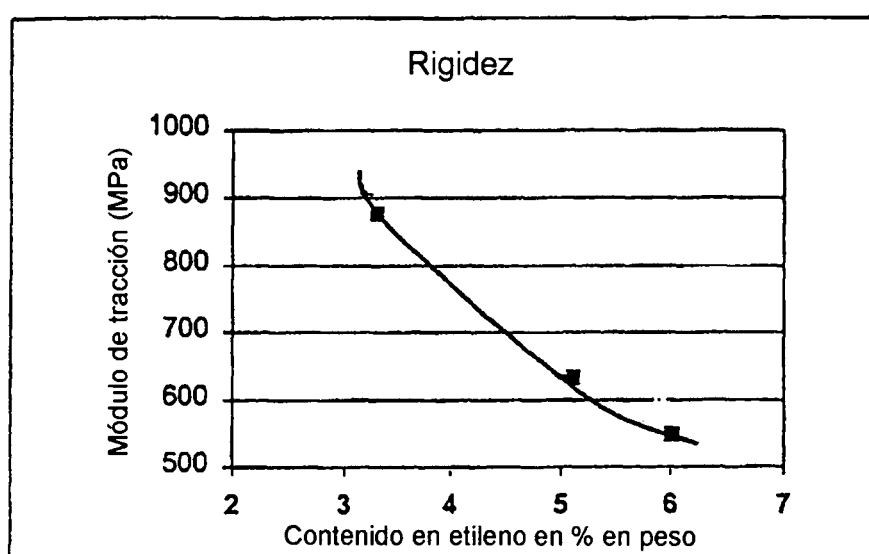


Fig. 5

