



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 214 070**

51 Int. Cl.:
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 8/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **99974176 .2**
96 Fecha de presentación : **12.11.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1244717**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.10.2002**

54 Título: **Copolímeros heterofásicos.**

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.09.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **06.09.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **06.09.2010**

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

72 Inventor/es: **Malm, Bo;**
Jääskeläinen, Pirjo y
Vestberg, Torvald

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

ES 2 214 070 T5

DESCRIPCIÓN

Copolímeros heterofásicos.

5 Sector técnico al que pertenece la invención

La presente invención se refiere a copolímeros heterofásicos, más particularmente copolímeros heterofásicos de polipropileno, también designado PP.

10 Antecedentes de la invención

Los copolímeros heterofásicos PP, a los que se hace referencia también como copolímeros bloque de PP, comprenden una matriz de polímero con una fase de copolímero de tipo goma dispersa. La matriz es un homopolímero o matriz de copolímero al azar. La fase de copolímero tipo goma es una mezcla de reactor de una goma amorfa, un polímero similar a una goma que es normalmente un copolímero de etileno-propileno (goma), y un copolímero semicristalino de etileno.

Los copolímeros heterofásicos son producidos en dos o más reactores. El homopolímero de la matriz o copolímero al azar puede ser producido por polimerización estándar con un sistema catalizador Ziegler-Natta en uno o varios reactores de emulsión o reactores en masa ("loop") o reactores en fase de gas o combinaciones de ambos. En una segunda fase, la polimerización se continúa, y la fase de copolímero de tipo goma es producida en el polímero matriz utilizando uno o varios reactores de fase gaseosa.

La composición de la fase gaseosa es controlada en la segunda etapa por la proporción etileno/propileno y la cantidad de hidrógeno. La proporción de comonomero (CR) etileno/propileno en mol/mol, que se expresa como

$$CR = C_2/C_3$$

determina la composición del copolímero de goma. Cuando CR es igual o superior a 9, se producen esencialmente copolímeros de etileno, y cuando CR es inferior a 0,1 aproximadamente, se producen esencialmente copolímeros al azar de PP. En general, cuanto más bajo es el CR, menos copolímeros de etileno se encuentran presentes en la fase de goma.

El contenido amorfo de goma es evaluado en general disolviendo el polímero en xileno. La cantidad de solubles de xileno, XS(% en peso) a temperatura ambiente (RT) corresponde a la cantidad de goma. El compuesto de goma es definido por el contenido de etileno en % en peso en los solubles de xileno, C₂ de AM, siendo AM el contenido de goma amorfa precipitada en acetona de la fracción soluble de xileno a RT.

El hidrógeno de la segunda etapa controla el peso molecular de la goma, siendo medido en general como viscosidad intrínseca (IV) de la fracción de goma amorfa precipitada con acetona (AM) de la fracción soluble de xileno. La viscosidad intrínseca es medida en decalina a 135°C.

Existe la necesidad continuada de copolímeros heterofásicos de PP con características mejoradas, en especial materiales que tengan buenas características de flujo y de impacto, en especial para el moldeo, moldeo por inyección, envasado de paredes delgadas y aplicaciones técnicas.

Los copolímeros heterofásicos de PP con elevada proporción de flujo en fusión, por ejemplo, MFR >40 g/10 minutos, y con resistencia al impacto media o alta son difíciles de producir directamente por polimerización con un sistema catalizador Ziegler Natta. La dificultad se presenta por el hecho de que el polímero de la matriz de un copolímero heterofásico necesita tener a un MFR que es de 50 a 100% superior al MFR del copolímero final. A su vez, esta exigencia significa que las concentraciones de hidrógeno muy elevadas tienen que ser utilizadas en la polimerización del polímero de la matriz. En muchos casos, esto no es posible. Además, una matriz con un MFR muy elevado es muy frágil, lo que afecta al copolímero en su conjunto.

Los copolímeros heterofásicos con elevadas proporciones de goma (XS > 20% en peso), es decir, los llamados copolímeros de súper impacto o copolímeros de olefinas de termoplásticos preparados en reactor (rTPOs), son incluso más difíciles de producir con MFR elevado.

Otra ruta conocida para los productos de elevado MFR comportan tratamiento químico, es decir, la llamada visfracción ("visbreaking") (tratamiento con peróxido) de un copolímero heterofásico fundido de PP. El copolímero sometido a visfraccionamiento, llamado también polímero con reología controlada, tiene en general bajas características de impacto.

Por visfraccionamiento del PP con la acción de calor o condiciones más controladas con peróxidos orgánicos, la distribución de masa molar, MWD, será más estrecha porque las cadenas moleculares largas se fraccionan más fácilmente o son cortadas, y la masa molar M_w disminuirá, correspondiendo a un incremento de MFR. El MFR aumenta con los incrementos en la cantidad de peróxido utilizado.

Dado que la distribución de masa molar es más estrecha y la masa molar disminuye por el visfraccionamiento, la capacidad de flujo mejorará (= reología controlada). Un MWD más estrecho cambia también las características mecánicas de un polímero. Por ejemplo, los homopolímeros de PP sometidos a visfraccionamiento y los copolímeros al azar tienen menor rigidez (módulo de tracción, módulo de flexión) y características ligeramente más elevadas al impacto que un homopolímero de PP estándar o un copolímero al azar con el mismo MFR.

Durante la operación de visfraccionamiento, se unen por enlaces cruzados los polímeros de etileno y los copolímeros por la acción del peróxido. Esto significa que la masa molar del polímero de etileno aumentará de manera correspondiente con una disminución fuerte de MFR. Esto se considera como formación de gel y falta de capacidad de flujo.

El visfraccionamiento de un copolímero heterofásico de PP, el copolímero bloque, es más complicado a causa de la composición de mezcla compleja del homopolímero o matriz de copolímero al azar, goma amorfa y copolímero de etileno semicristalino. Tanto el polímero matriz como la goma disminuyen de masa molar, dando lugar a un MFR más elevado, pero los copolímeros de etileno se unen por enlaces cruzados y, a continuación, provocarán problemas en el copolímero de PP.

Esta reacción negativa tiene como resultado problemas de flujo, o geles. Las propiedades mecánicas, tanto la rigidez como el impacto, disminuyen. El visfraccionamiento de un copolímero heterofásico hasta un determinado MFR consume una cantidad mayor de peróxido orgánico que el visfraccionamiento de un homopolímero correspondiente al mismo MFR, a causa de las reacciones negativas con el copolímero de etileno. El consumo del peróxido de precio elevado aumenta el copolímero más gomoso que se encuentra en el copolímero heterofásico, y el de mayor riqueza en PE es el copolímero gomoso.

La presente invención está dirigida a solucionar la necesidad de copolímeros heterofásicos de PP con buenas características de flujo y de impacto.

Características de la invención

De acuerdo con la presente invención, se da a conocer un método para la preparación de un copolímero heterofásico de polipropileno con buenas características de flujo y de impacto, que comporta el visfraccionamiento de un copolímero heterofásico de polipropileno con un compuesto optimizado de goma. La goma amorfa tiene una viscosidad intrínseca de 2,5 a 4,5 y el contenido de etileno en la goma determinado como C₂ de AM está comprendido entre 20% en peso y 40% en peso. La goma debería tener una masa molecular más elevada que la matriz,

$$IV_{\text{goma}} > IV_{\text{matriz}}$$

Los inventores han descubierto que un copolímero heterofásico producido con un compuesto de goma optimizado puede ser sometido a visfraccionamiento a materiales de MFR elevado sin pérdida significativa de las características de impacto. El material de goma debe ser producido con una reducida proporción de comonomero y un peso molecular suficientemente elevado.

Dado que la goma amorfa disminuye en masa molecular al producirse el visfraccionamiento, el copolímero heterofásico inicial debe ser producido con una masa molar de goma suficientemente elevada. El IV de AM es de 2,5 a 4,5 dl/g, de manera que los copolímeros sometidos a visfraccionamiento cumplen los criterios de un copolímero con buenas características de impacto.

Además, se necesita una goma adecuadamente amorfa, que se puede producir con CR entre 0,25 y 0,7.

Más particularmente, las buenas características al impacto a baja temperatura en un copolímero heterofásico de PP sometido a visfraccionamiento se determinan por la cantidad de goma (XS y AM en % en peso) y la composición del copolímero de goma. En particular, la presente invención comporta el visfraccionamiento de un copolímero heterofásico de PP en el que el IV de AM es de 2,5 a 4,5 y C₂ de AM > 20% en peso (correspondiente a CR > 0,25 mol/mol), y el C₂ de AM < 40% en peso (correspondiente a CR < 0,7 mol/mol).

Breve descripción de la invención

En la presente invención se definirá un compuesto de goma optimizado de un polímero heterofásico para visfraccionamiento para conseguir buenas características al impacto.

Por "polímero inicial" se comprende el polímero de polipropileno heterofásico que comprende una matriz de polímero con una fase de goma dispersa. La matriz del polímero de propileno inicial puede ser un homopolímero o un copolímero al azar. La fase de copolímero de goma es típicamente una mezcla del reactor de una goma amorfa, un polímero similar a la goma que es normalmente un copolímero de etileno-propileno (goma), y un copolímero semicristalino de etileno.

ES 2 214 070 T5

El polímero inicial es producido por cualquier ruta conveniente con la que sea posible preparar un polímero que cumple los criterios intrínsecos de viscosidad y de contenido de etileno que se explican más adelante. De manera típica, el procedimiento comprende una primera etapa en la que se prepara la matriz de polímero y una segunda etapa en la que la fase de goma es producida en la matriz del polímero.

La polimerización es llevada a cabo de manera típica en presencia de un catalizador tipo Ziegler Natta. El catalizador tipo Ziegler Natta utilizado de manera típica en la presente invención es un catalizador Ziegler Natta de alto rendimiento, estereoespecífico, para el propileno. El catalizador de la segunda etapa de polimerización es típicamente el mismo que se utiliza en la primera etapa de polimerización.

La primera etapa de polimerización puede ser llevada a cabo en uno o varios reactores en masa ("bulk"), preferentemente un reactor de bucle, o en uno o más reactores de fase gaseosa. De manera típica, los reactores están conectados en serie.

El comonómero o comonómeros se utilizan opcionalmente en cualquier reactor en la primera etapa de polimerización. Preferentemente, se utilizan como comonómeros olefinas $C_2 - C_{10}$, por ejemplo, olefinas de etileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, dienos, u olefinas cíclicas, o una mezcla de las mismas.

La polimerización de segunda etapa, en la que la fase de goma es polimerizada en la matriz, es llevada a cabo preferentemente en uno o varios reactores de fase gaseosa. La polimerización de segunda etapa es llevada a cabo de manera típica, esencialmente de forma inmediata después de la polimerización de primera etapa, es decir, el producto de polimerización recuperado de la primera etapa de polimerización es conducido al primer reactor de fase gaseosa en la segunda etapa de polimerización. Los reactores de fase gaseosa de la segunda zona de polimerización están preferentemente conectados en series.

Se utiliza etileno como comonómero en cualquier reactor o en todos ellos de la segunda etapa de polimerización.

Se puede utilizar hidrógeno en diferentes cantidades como modificador de masa molar o regulador en cualquier reactor o en todos ellos, en la primera y segunda etapas de polimerización.

De acuerdo con una realización preferente, el copolímero de propileno heterofásico es producido en un sistema de reactor que comprende, como mínimo, una zona de reactor en masa que incluye, como mínimo, un reactor en masa y, como mínimo, una zona de reacción en fase gaseosa incluyendo como mínimo un reactor de fase gaseosa. Los reactores están conectados en serie, estando dispuesta preferentemente la zona de reacción en masa antes de la zona de reacción en fase gaseosa. Una etapa de separación puede ser utilizada entre las zonas de reacción para impedir el arrastre de reactivos desde la primera etapa de polimerización a la segunda.

De acuerdo con esta realización preferente, la matriz de polímeros producida en la primera zona de reacción, que es preferentemente una zona de reacción en masa, y la fase de goma es producida en la segunda zona de reacción, que es preferentemente una zona de reacción en fase gaseosa.

Además de los reactores de polimerización utilizados, el sistema de reacción de polimerización puede incluir también una serie de reactores adicionales, tales como prerreactores. Los prerreactores comprenden cualquier reactor para preactivar y/o prepolimerizar el catalizador con propileno y/o otra u otras α -olefinas y/o etileno, en caso necesario. Todos los reactores del sistema reactor están dispuestos preferentemente en serie.

Como resumen, de acuerdo con la realización preferente de la presente invención, la polimerización copolímero de propileno heterofásico comprende como mínimo las siguientes etapas:

- someter al propileno, y opcionalmente a un comonómero o comonómeros y/o hidrógeno a polimerización o copolimerización en una primera zona de reacción o reactor en presencia del catalizador,
- transferir el primer producto de polimerización con el medio de reacción hacia dentro de una segunda zona de reacción o reactor, y alimentar comonómero de etileno y opcionalmente hidrógeno y/o propileno adicional en la segunda zona de reacción o reactor,
- continuar la reacción de polimerización en la segunda zona de reacción en presencia del primer producto de polimerización para producir un producto combinado de polimerización,
- recuperar el producto de polimerización de la segunda zona de reacción.

Para evitar dificultades, el copolímero heterofásico inicial debe ser producido con una fracción de copolímero de goma, tal que la fracción de copolímero de etileno sea lo más reducida posible. Esto se puede conseguir por elección apropiada del catalizador, y utilizando reducidas proporciones de comonómero, preferentemente CR en una gama de 0,25-0,7, más preferentemente en una gama de valores de 0,4-0,7 (mol/mol). Esta baja proporción de comonómero proporciona una cantidad más baja de copolímero de etileno y entonces el visfraccionamiento a un MFR más elevado se puede llevar a cabo con menos peróxido.

ES 2 214 070 T5

El polímero inicial antes del visfraccionamiento tiene IV de AM 2,5-4,5 dl/g, y C_2 de AM 20% en peso - 40% en peso que corresponde a un CR de 0,25-0,7. El MFR del polímero inicial es de 0,1 a 60 g/10 minutos, usualmente de modo más preferente de 0,3 a 40 g/10 minutos. La cantidad de XS del polímero inicial es usualmente superior a 10% en peso, preferentemente de 10 a 50% en peso.

Además, la proporción de viscosidad intrínseca de la fase de goma con respecto a la matriz es de manera adecuada ≥ 1 , en otras palabras, $IV_{\text{goma}} \geq IV_{\text{matriz}}$.

El visfraccionamiento es llevado a cabo típicamente de manera esencial inmediatamente después de la producción del polímero inicial, es decir, el producto obtenido a partir de la segunda etapa de polimerización puede ser conducido al visfraccionamiento que tiene lugar en la etapa de granulación en un extrusionador. Es posible que el producto de la segunda etapa de polimerización sea en primer lugar granulado, almacenado opcionalmente y que se lleve a cabo el visfraccionamiento utilizando el producto granulado como material inicial.

El visfraccionamiento del polímero inicial, es decir, copolímero heterofásico de PP a un MFR más elevado se puede llevar a cabo por métodos estándar con peróxidos orgánicos (por ejemplo, Luperox 101 de la firma Elf Atochem o bien Triganox 101 de la firma Akzo) en un extrusionador a elevada temperatura reflejando la llamada temperatura de vida media del peróxido escogido. Son preferentes cantidades de peróxidos de 150 a 1000 ppm, y el visfraccionamiento es llevado a cabo a temperaturas elevadas de 180 a 300°C, más preferentemente de 200 a 250°C.

El MFR más elevado del producto significa típicamente MFR superior a 40 g/10 minutos para copolímeros heterofásicos de impacto medio o alto. Para copolímeros de impacto súper elevado con XS > 20% en peso, por ejemplo, calidades fabricadas por reactor (rTPOs), un MFR más elevado significa mayor de 10 g/10 minutos. De manera más general, el copolímero visfraccionado es producido normalmente con una proporción de visfraccionamiento, $MFR_{\text{final}}/MFR_{\text{inicial}}$, igual o superior a 2, preferentemente como mínimo de 3 y frecuentemente como mínimo de 4, lo cual significa que el MFR del copolímero visfraccionado es, como mínimo, 200% del MFR del polímero inicial, preferentemente como mínimo 300% y frecuentemente como mínimo 400% del valor original.

Las propiedades de impacto del polímero visfraccionado producido por la presente invención se aproximan de manera típica a las del polímero antes del visfraccionamiento. En un aspecto preferente, las características de impacto del polímero visfraccionado, notablemente los resultados de la prueba de peso por caída a baja temperatura, de acuerdo con ISO6603-2, con el mismo tipo de fallo que el polímero inicial son de 80%, más preferentemente 90% del valor original.

A continuación, la invención se ilustrará de manera adicional con ayuda de los siguientes ejemplos no limitativos.

Descripción de Métodos Analíticos

MFR: Se determinó el caudal en fusión del material polímero de acuerdo con la norma ISO 1133 utilizando una carga en el pistón de 2,16 kg y una temperatura de 230°C.

Solubles en Xileno (XS)

Determinación de la fracción soluble en xileno (XS):

se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 ± 2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se deja reposar durante 30 minutos a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La solución es filtrada con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer matraz de 100 ml es evaporada en flujo de nitrógeno y el residuo es secado en vacío a 90°C hasta alcanzar un peso constante.

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

m_0 = cantidad inicial de polímero (g)

m_1 = peso de residuo (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

ES 2 214 070 T5

Fracción de goma amorfa de los solubles en xileno (AM)

Determinación de AM:

- 5 Se trató la solución procedente del segundo matraz de 100 ml en el análisis de solubles en xileno con 200 ml de acetona con agitación vigorosa. El precipitado es filtrado y secado en una estufa en vacío a 90°C.

$$AM\% = (100 \times m_2 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

10

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_2 = peso del precipitado (g)

15

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)

20

Ejemplos 1-3

Preparación de copolímeros de heterofásicos de PP iniciales y visfraccionamiento

25

Los copolímeros de heterofásicos iniciales de PP fueron producidos en una planta piloto con un reactor de bucle y reactor de fase gaseosa con lecho fluido conectados en serie. El catalizador, co-catalizador y cedente fueron alimentados al reactor de bucle. El medio del reactor fue eliminado antes de que el polímero sólido conteniendo el catalizador activo entró en el reactor de fase gaseosa.

30

El catalizador de Ti soportado en $MgCl_2$ prepolymerizado (preparado de acuerdo con la patente EP-A 491.566, incluido a título de referencia) fue utilizado en la polimerización. El co-catalizador era trietil aluminio (TEA) y cedente externo era dicitlopentanodimetoxisilano (DCPDMS). La proporción molar Al/Ti era de 150 y la proporción molar Al/cedente = 2.

35

En la primera etapa (reactor de bucle), la matriz de homopolímero de PP fue producida y se continuó la polimerización en la segunda etapa (reactor de fase gaseosa) que produjo el copolímero de goma. La temperatura de polimerización era de 70°C en el reactor de bucle y 75°C en el reactor de fase gaseosa. El MFR de la primera etapa y el producto final fueron ajustados con alimentaciones separadas de hidrógeno. El copolímero de goma fue producido con una baja proporción de comonomero, $C2/C3 = 0,43$ (mol/mol). La matriz de homopolímero tenía un MFR de 49 g/10 minutos y el copolímero final tenía un MFR = 12,1 g/10 minutos (después de estabilización y granulación). Se utilizó la formulación estándar con 1500 ppm Irganox B215 (de Ciba) y 500 ppm de Ca-esterato.

45

El copolímero final tenía un contenido de eteno de 7,6% en peso (por FTIR) y la fracción soluble en xileno a RT, XS = 23,3% en peso y una fracción amorfa (AM) de 20,6% en peso. El contenido de eteno de la fase amorfa, C2 de AM era de 28% en peso y la viscosidad intrínseca (IV) de la fracción medida en decalina a 135°C de acuerdo con procedimientos estándar, IV de AM era 3,2 dl/g (correspondiendo a Mw de 480000 medido por GPC).

50

El copolímero fue comprobado en cuanto a características mecánicas por pruebas según norma ISO. Los resultados de este copolímero inicial se encuentran en la Tabla A como ex A.

55

El copolímero heterofásico de PP, A, fue sometido a visfraccionamiento en un pequeño extrusionador de doble husillo, BE-25 de Berstorff (diámetro del husillo = 25 mm). Los gránulos del copolímero inicial fueron empapados con peróxido orgánico, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano, con marca comercial Triganox 101 de Akzo, a temperatura ambiente. Se utilizaron tres niveles de peróxido: 280, 380 y 500 ppm (ex 1 - 3). Los gránulos fueron alimentados a continuación al extrusionador utilizando una temperatura de fusión de 210°C. Los niveles de peróxido utilizados proporcionaron copolímeros finales con MFR de 37 g/10 minutos, 45 g/10 minutos y 66 g/10 minutos, que correspondían a proporciones de visfraccionamiento de 3,1, 3,8 y 5,5. Por visfraccionamiento, el IV de AM descendió a 2,4 dl/g (medido en ex 2 (el IV correspondiente a Mw = 280000 con un MWD estrecho de 2,7).

60

Los resultados de características mecánicas de los copolímeros visfraccionados (ex 1 - 3) se recogen en la Tabla A. La rigidez disminuyó ligeramente, tal como era esperado, y el impacto disminuyó pero permaneció en un valor elevado incluso después del visfraccionamiento.

65

ES 2 214 070 T5

Ejemplos 4-5

Preparación del copolímero heterofásico inicial de PP con una matriz de copolímero al azar de PP y visfraccionamiento

Los copolímeros iniciales de PP fueron producidos igual que en los ejemplos 1-3 excepto que el cedente externo utilizado era ciclohexil metil dimetoxisilano (Al/D=3) en vez de DCPDMS. En la primera etapa, el polímero matriz era en este caso un copolímero al azar de PP con un contenido de eteno de 3,2% en peso con una temperatura de fusión de 144°C. La temperatura de bucle era de 68°C. El copolímero de goma fue producido con una proporción de comonomero = 0,54 (mol/mol) en el reactor de fase gaseosa. La matriz de copolímero al azar de PP tenía un MFR = 13 g/10 minutos y el copolímero final tenía MFR = 5,1 g/10 minutos después de granulación. Igual formulación que en los ejemplos 1 - 3.

El copolímero heterofásico final de PP tenía un contenido total de eteno de 14,6% en peso y XS = 28,4% en peso y AM = 27,6% en peso siendo C2 de AM = 28% en peso y IV de AM = 3 dl/g (correspondiendo a Mw = 448000 y un MWD = 9,7, incluyendo la fracción asimismo el XS (aproximadamente 6 - 8% en peso) de la matriz al azar que tiene un Mw bajo, ensanchando el GPC MWD).

Las características mecánicas mediante pruebas ISO del copolímero PP se recogen en la Tabla B como ex B1.

(Los análisis y pruebas, así como abreviaciones, tal como en los ejemplos 1 a 3).

El copolímero B1 fue sometido a visfraccionamiento igual que los ejemplos 1 a 3. Las cantidades de peróxido utilizadas eran de 150 y 400 ppm proporcionando un MFR final de 11,9 g/10 minutos y 22 g/10 minutos (ex 4 y 5). Las proporciones de visfraccionamiento eran en este caso de 2,3 y 4,3. El IV de AM descendió aproximadamente a 2 dl/g (el IV correspondiente a MW = 217000 (ex 4) medido con el valor mucho más estrecho MWD = 3,4 que en el copolímero inicial).

Las características mecánicas medidas de los copolímeros de visfraccionamiento (ex 4 y 5) se recogen en la Tabla B. El impacto continuó alto incluso después del visfraccionamiento.

Ejemplo 6

Preparación del copolímero heterofásico inicial de PP con una matriz de copolímero al azar de PP y visfraccionamiento

El copolímero inicial fue producido igual que en los ejemplos 4-5 excepto que el cedente externo era DCPDMS igual que en los ejemplos 1-3. La matriz de copolímero al azar de PP fue producida con un contenido de eteno de 4% en peso, dando lugar a una temperatura de fusión de 138°C. El copolímero de goma fue producido igual que en los ejemplos 4 a 5. La matriz de copolímero al azar tenía un MFR = 12 g/10 minutos y el copolímero final tenía un MFR = 8 g/10 minutos (igual formulación y granulación que en los ejemplos 4 - 5).

El copolímero final de PP tenía un contenido total de eteno de 13% en peso y XS = 28,1% en peso y AM = 24,8% en peso. El C2 de AM era 26% en peso y el IV de AM = 1,7 dl/g (IV más bajo porque la fracción amorfa de la matriz (aproximadamente = 6% en peso) reduce el IV total de la goma).

Los análisis y pruebas iguales que en los ejemplos 4 - 5. Los resultados son recogidos en la Tabla B igual que en ex B2.

El copolímero de PP, B2 fue sometido a visfraccionamiento igual que en los ejemplos 4-5. La cantidad de peróxido utilizada era de 360 ppm, proporcionando un MFR final de 36 g/10 minutos (ex 6). La proporción de visfraccionamiento era de 4,5. El IV total de AM descendió a 1,4 dl/g. Los resultados de las características mecánicas del copolímero de PP sometido a visfraccionamiento (ex 6) se recogen en la Tabla B. La prueba de impacto por caída sigue siendo excelente.

Ejemplo 7

Preparación de copolímero heterofásico de PP inicial con una matriz de copolímero al azar de PP y visfraccionamiento

El copolímero heterofásico de PP inicial fue producido igual que en el ejemplo 6. La matriz de copolímero al azar de PP tenía un contenido de eteno de 1,7% en peso dando lugar a una temperatura de fusión de 150°C. El copolímero de goma fue producido como en el ejemplo 6 pero con un contenido más reducido de XS. La matriz de copolímero al azar de PP tenía un MFR = 3,8 g/10 minutos y el polímero final tenía MFR = 2,1 g/10 minutos. (Igual formulación y granulación que en el ejemplo 6).

ES 2 214 070 T5

El copolímero heterofásico final de PP tenía un contenido total de eteno de 7,3% en peso y XS = 15,1% en peso y AM = 12,2% en peso. El C2 de AM era de 31% en peso y IV de AM = 2,4 dl/g. Las pruebas como en el ejemplo 6 recogidas en la Tabla B como ex B3.

5 El copolímero heterofásico de PP, B3 fue sometido a visfraccionamiento igual que en el ejemplo 6 con 480 ppm de peróxido. El MFR subió a 20 g/10 minutos con IV de AM = 1,6 dl/g (ex 7). La proporción de visfraccionamiento fue de 9,5.

10 Las características mecánicas del copolímero inicial de PP y el sometido a visfraccionamiento se han recogido en la Tabla B.

El copolímero heterofásico de PP con bajo contenido de goma tenía buenas características de impacto, como el copolímero de PP inicial.

15 Ejemplo 8

Preparación de copolímero heterofásico de PP inicial con elevado contenido de goma y visfraccionamiento

20 El copolímero heterofásico inicial de PP fue producido igual que en los ejemplos 1-3 excepto que la cantidad de copolímero de goma en la segunda etapa era mayor. La matriz de homopolímero de PP tenía un MFR = 57 g/10 minutos y el copolímero final de PP tenía un MFR = 4,7 g/10 minutos (después de estabilización y granulación).

25 El copolímero final de PP tenía un contenido de eteno de 13,2% en peso y XS = 34,7 y AM = 33,2% en peso. El C2 de AM era de 29% en peso y el IV de AM = 4,3 dl/g (IV correspondiente a un Mw medido = 788000 con MWD = 5).

30 Se llevaron a cabo pruebas igual que en el ejemplo 1-3. Los resultado del copolímero de PP se recogen en la Tabla C (como ex C).

35 El copolímero heterofásico de PP, C fue sometido a visfraccionamiento igual que en los ejemplos 1-3 utilizando el mismo peróxido = 200 ppm proporcionando MFR = 17,2 g/minutos (ex 8). El IV de AM descendió a 2,9 correspondiendo en este caso a Mw = 309000 con un MWD más estrecho = 2,9. La proporción de visfraccionamiento fue de 3,7, pero debido al elevado valor de IV de AM se pueden utilizar proporciones de visfraccionamiento más elevadas (peróxido) alcanzando todavía una elevada rigidez/resistencia al impacto en comparación con el copolímero inicial. A continuación, las características mecánicas, rigidez/impacto continuaron siendo excelentes hasta -40°C.

40 Ejemplo de comparación 1

Preparación del copolímero heterofásico de PP inicial con un IV bajo de AM y visfraccionamiento

45 El copolímero heterofásico de PP inicial fue producido igual que en los ejemplos 1-3 excepto que se utilizó más hidrógeno para controlar el Mw de la segunda etapa del copolímero de goma.

La matriz de homopolímero de PP tenía un MFR = 35 g/10 minutos y el copolímero final tenía un MFR = 22,9 g/10 minutos (después de estabilización y granulación).

50 El copolímero final de PP tenía un contenido de eteno de 3,9% en peso y XS = 15,6% en peso y AM = 12,9% en peso. El C2 de AM era de 27% en peso y el IV de AM = 1,9 dl/g. Los resultados de prueba se recogen en la Tabla A (como compA1).

55 El copolímero heterofásico de PP, compA1 fue sometido a visfraccionamiento igual que en los ejemplos 1-3 con 250 ppm del mismo peróxido proporcionando un aumento de MFR a 52 g/10 minutos (complex 1)(proporción de visfraccionamiento = 2,3). Las características de impacto empezaron a disminuir ya a 0°C.

Ejemplo de comparación 2

60 *Preparación del copolímero heterofásico de PP inicial con una matriz al azar de PP y visfraccionamiento con cantidades muy elevadas de peróxido*

65 El copolímero heterofásico de PP inicial era igual que en los ejemplos 4-5 en la Tabla B como ex B1. El copolímero heterofásico fue sometido a visfraccionamiento igual que los ejemplos 4-5 pero la cantidad de peróxido era de 4000 ppm proporcionando el copolímero final un MFR = 330 g/10 minutos (complex 2) (proporción de visfraccionamiento = 65). Las características de impacto bajaron ya a 0°C.

ES 2 214 070 T5

Ejemplo de comparación 3

El copolímero heterofásico inicial de PP era el mismo que en el ejemplo 6 en la Tabla B como ex B2.

- 5 El copolímero heterofásico fue sometido a visfraccionamiento igual que en el ejemplo 6 pero en este caso la cantidad de peróxido era de 3000 ppm proporcionando un copolímero final con MFR = 340 g/10 minutos (compex 3) (proporción de visfraccionamiento = 43). Las características de impacto empezaron a disminuir a 0°C.

10 Ejemplos de comparación 4-5

Preparación del copolímero heterofásico de PP inicial producido con una elevada proporción de comonomero y visfraccionamiento

- 15 El copolímero heterofásico inicial de PP fue producido igual que en los ejemplos 1-3 excepto en que el cedente era ciclohexil metil dimetoxisilano, Al/D = 1 (Al/Ti = 100). La matriz de homopolímero de PP fue producida igual que en los ejemplos 1-3, pero en la segunda etapa la proporción de gas fue de 0,85 (mol/mol). La matriz de homopolímero de PP tenía MFR = 9 g/10 minutos y el copolímero de PP final tenía MFR = 3,6 g/10 minutos (después de estabilización y granulación).

- 20 El copolímero heterofásico final de PP tenía un contenido de eteno de 12,6% en peso y solubles de xileno, AM = 18,8% en peso. El C2 de AM era de 45% en peso y IV de AM = 2,4 dl/g. Los resultados de la prueba se recogen en la Tabla D (como ex D1).

- 25 El copolímero heterofásico de PP, D1 fue sometido a visfraccionamiento igual que en los ejemplos 1-3 con 500 y 1000 ppm de peróxido proporcionando copolímeros finales con MFR = 16,8 g/10 minutos y 34 g/10 minutos (compex 4-5). Las buenas características al impacto del copolímero inicial disminuyeron para los copolímeros de visfraccionamiento a temperatura ambiente. Las proporciones de visfraccionamiento eran de 4,7 y 9,4. En comparación con los ejemplos de las Tablas A y B, el consumo de peróxido fue mayor.

30

Ejemplos de comparación 6-7

- 35 El copolímero heterofásico inicial de PP fue producido igual que en los ejemplos de comparación 4-5 excepto que se utilizó un producto de alimentación de hidrógeno menor al reactor de fase gaseosa resultando en un IV más elevado de AM (Mw más elevado). La matriz de homopolímero de PP tenía un MFR de 11 g/10 minutos y el copolímero tenía un MFR de 3,8 g/10 minutos (después de estabilización y granulación).

- 40 El copolímero heterofásico de PP tenía un contenido de eteno de 12,5% en peso y AM = 16,6% en peso. El C2 de AM era de 45% en peso y el IV de AM era de 3,9 dl/g. Los resultados se recogen en la Tabla D (como ex D2).

- 45 El copolímero heterofásico, D2 fue sometido a visfraccionamiento igual que en los ejemplos comparativos 4-5 utilizando 500 y 1000 ppm del peróxido proporcionando copolímeros de visfraccionamiento con MFR 18,2 g/10 minutos y 40 g/10 minutos (compex 6 y 7). Las proporciones de visfraccionamiento eran de 4,8 y 10,5, indicando un consumo más elevado de peróxido que en los ejemplos de comparación 6-7. El impacto satisfactorio del copolímero inicial descendió rápidamente para los copolímeros de visfraccionamiento, incluso a temperatura ambiente.

En las tablas siguientes A-D, se utilizan las siguientes abreviaturas para los tipos de fallos en la prueba de impacto por caída de peso.

50

- duct = dúctil

- d/br = dúctil/frágil (rotura con alargamiento)

55

- br/d = frágil/dúctil (rotura en el alargamiento)

- br = britt = frágil.

60

65

ES 2 214 070 T5

TABLA A

Característica	unidad	norma	ex A	ex 1	ex 2	ex 3	compA1	compex 1
MFR, 2,16 kg/ 230 C	g/10 min	ISO1133	12,1	37	45,4	66	22,9	52
Eteno total	% en peso	FTIR	7,6				3,9	
Solubles en xileno								
XS	% en peso		23,3		22,6	22,5	15,6	
AM	% en peso		20,6		20,7	20,3	12,9	
C2 de AM	% en peso	FTIR	28			29	27	
IV de AM	dl/g		3,25		2,4		1,93	
GPC de solubles en xileno		GPC						
Mw					281000			
Mn					104200			
MWD					2,7			
ISO		ISO 527-2						
Módulo de tracción	Mpa	ISO527-2	1180	1120	1070	1060	1530	1410
Módulo de flexión	Mpa	ISO178	1160	1080	1060	950	1520	1380
Izod con entalla, RT	kJ/m2	ISO180/1A	18,5	13,9	12,5	10,8	6,7	5,9
Izod con entalla, 0 C	kJ/m2	ISO180/1A	13,4	10,6	9,7	7,9	5	4,6
Izod con entalla.- 30° C	kJ/m2	ISO 180/1A	9,6	7,8	7,3	6,2	4,3	4,2
Impacto con caída de peso								
0 C		ISO6603-2						
Energía total, Etot	J		41	40	40	29	30	23
Tipo de rotura			duct (3)	duct (5)	duct (6)	d/br	d/br (6)	d/br (5)
			d/br (7)	d/br (5)	d/br (4)		br/d (4)	br/d-br (5)
- 20 C		ISO6603-2						
Energía total, Etot	J		40	41	37	26	26	
tipo de rotura			d/br	d/br	d/br	d/br (7) br/d (3)	d/br (3) br/d- br(7)	
MFR de bucle	g/10 minutos	ISO1133	49				35	
CR= C2 / C3	mol/mol		0,43				0,43	
Visfraccionamiento								
Peróxido/ Triganox 101	ppm		-	280	380	500	-	250
Proporción de visfraccionamiento, MFRfinal/ MFRinicial			-	3,1	3,8	5,5	-	2,3
Temperatura de fusión C en extrusor				210	210	210		210
Notas			visfraccionamiento a partir de gránulos				visfraccionamiento a partir de gránulos	

TABLA B

Característica	unidad	norma	ex B1	ex 4	ex 5	compex 2	comp ex B2	comp ex 6	compex 3	comp ex B3	comp ex 7
MFR. 2,16kg/230 C	g/10minutos	ISO1133	5,1	11,9	22	330	8	36	340	2,1	20
Eteno en la matriz	% en peso	FTIR	3,2				-4			1,7	
Eteno total	% en peso	FTIR	14,6				13	12,8		7,3	7,4
Solubles en xileno											
XS	% en peso		28,4	28,2	26,8	27	28,1	26,6	28	15,1	14,9
AM	% en peso		27,6		24,8		24,8	24,6	24	12,2	12,6
C2 de AM	% en peso	FTIR	28				26			31	
IV de AM	dl/g		3	-2	1,8	-	1,7	1,42	1	2,4	1,6
GPC de solubles en xileno		GPC									
Mw			448000	217000							
Mn			46200	64300							
MWD			9,7	3,4							
ISO		ISO527-2									
Módulo de tracción	MPa	ISO527-2	530	-	480	410	520	460	410	1010	820
Módulo de flexión	MPa	ISO178	530		460			430		970	780
Izod, con entalla, RT	kJ/m2	ISO180/1 A	50,7		44,1	7,5	34,8	9	6,7	11,2	8,7
Izod, con entalla, 0 C	kJ/m2				15,5	6,4	8,7	7	5,2	4,4	6
Izod, con entalla, -30 C	kJ/m2	ISO 180/1 A	9,9		8,5	4,5	3,6	3,8	3,7		3,9
Prueba de caída de peso		ISO6603-2									
0 C											
Energía total, E1ot	J	-	-	-	39	13	27	38	22	27	36
tipo de rotura		-	-	-	dúctil	br/d-br	dúctil	dúctil	duct(1)	d/br-br/d	duct (5)
- 20 C									d/br(9)		d/br-br
Energía total, E1ot	J	ISO6603-2	50	-	41	6	40	41	20	17	20
tipo de rotura			dúctil		dúctil	frágil	dúctil	dúctil	br/d	br/d-br	br/d (6)

TABLA B (continuación)

Características	unidad	estándar	ex B1	ex 4	ex 5	compex 2	comp ex B2	comp ex 6	compex 3	comp ex B3	comp ex 7
- 40 C											britt(4)
Energía total, Etot	J	ISO6603-2	55 dúctil	-	44 duct (9) d/br (1)	-	30 d/br (6) br/d-br(4)	39 d/br	-	-	-
Tipo de rotura											
Película moldeada, rodillo enfriamiento = 30 40um											
C											
Módulo lámina (1% sec)	MPa	ISO1184	260	260	-						
Brillo (60)		ASTM D523	16								
Opacidad	%	ASTM D1003	62	43,5							
Bucle MFR	gr/10min	ISO1133	13				12			3,8	
CR = C2 / C3	mol/mol		0,54				0,54			0,54	
Visfraccionamiento											
Peróxido/Triganox 101	ppm		-	150	400	4000	-	360	3000	-	480
Proporción MFRfinal			-	2,3	4,3	65	-	4,5	43	-	9,5
visfraccionamiento MFRinicio				210	210	210		210	210		210
Caldo fusión extrusorador	C										
Temperatura											
Notas				visfraccionamiento a partir de gránulos				visfraccionamiento a partir de gránulos			visfraccionamiento

ES 2 214 070 T5

TABLA C

Característica	unidad	estándar	ex C	ex 8
MFR, 2,16 kg/230 C	g/10 min	ISO1133	4,7	17,2
Eteno total	%en peso	FTIR	13,2	
Solubles en xileno				
AM	%en peso		33,2	33,1
XS	%en peso		34,7	34,7
C2 de AM	%en peso	FTIR	29	
IV de AM	dl/g		4,3	2,35
GPC de solubles en xileno		GPC		
Mw			788000	309000
Mn			156600	105200
MWD			5	2,9
ISO		ISO527-2		
Módulo tracción	Mpa	ISO527-2	670	660
Módulo flexión	Mpa	ISO178	660	630
Charpy, con entalla, RT	kJ/m2	ISO179/1eU	64 P	61 P
Charpy, con entalla, -30 C	kJ/m2	ISO179/1eU	10,9	10,8
Impacto por caída de peso		ISO6603-2		
- 20 C				
Energía total, Etot	J		43	40
Tipo de rotura			dúctil	dúctil
- 40 C		ISO6603-2		
Energía total, Etot	J		46	45
Tipo de rotura			duct (6) d/br (4)	duct (2) d/br (8)
Bucle MFR	g/10min	ISO1133	57	
CR = C2 / C3	mol/mol		0,43	
Visfraccionamiento				
Peróxido/Triganox 101	ppm		-	200
Proporción visfraccionamiento			-	3,7
MFRfinal/MFRinicio				
Temperatura caldo fusión extrusionador	C			210
Notas				visfraccionamiento a partir de gránulos

ES 2 214 070 T5

TABLA D

Característica	unidad	norma	comp ex D1	comp ex 4	comp ex 5	comp ex D2	comp ex 8	comp ex 9
MFR, 2,16 kg/230 °C	g/10 min	ISO1133	3,6	16,8	34	3,8	18,2	40
Eteno total	% en peso	FTIR	12,6			12,5		
Solubles en xileno								
XS	% en peso		-			-		
AM	% en peso		18,8			16,6		
C2 de AM	% en peso	FTIR	45			45		
IV de AM	dl/g		2,4			3,9		
ISO		ISO527-2						
Módulo de tracción	MPa	ISO527-2	1000	990	950	1020	990	980
Módulo de flexión	MPa	ISO178	1100	1010	970	1060	1010	990
Izod	kJ/m2	ISO180/1A	44,8	8,7	6,9	43,7	9,4	6
con entalla, RT								
Izod	kJ/m2	ISO180/1A	5,3	3,7	3,3	6,4	4,1	3,5
con entalla, -30° C								
Impacto calda peso								
RT		ISO6603-2						
Energía total, J			44	21	16	42	19	13
Etot			dúctil	br/d(5)	br (8)	dúctil	br/d (6)	frágil
Tipo de rotura				br (5)	br/d (2)		br (4)	
- 20 °C		ISO6603-2						
Energía total, J			48	19	7	38	15	4
Etot			dúctil	br/d (4)	frágil	duct (5)	br/d (1)	frágil
Tipo de rotura				br (6)		d/br(5)	br (9)	
Bucle MFR	g/10min	ISO1133	9			11		
CR = C2 / C3	mol/ mol		0,85			0,85		
Visfraccionamiento								

ES 2 214 070 T5

TABLA D (continuación)

Característica	unidad	norma	comp ex D1	comp ex 4	comp ex 5	comp ex D2	comp ex 8	comp ex 9
Peróxido/ Triganox 101	ppm		-	500	1000	-	500	1000
Proporción visfraccionamiento			-	4,7	9,4	-	4,8	10,5
MFRfinal/ MFRinicio								
Temperatura caldo fusión extrusor	C			210	210		210	210
Notas			visfracciona- miento a partir de gránulos			visfraccionamiento a partir de gránulos		

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un copolímero heterofásico de polipropileno con buenas características de flujo y de impacto, que comporta el fraccionamiento mediante husillo de un copolímero heterofásico de polipropileno, en el que la goma amorfa, medida como fracción de solubles en xileno (XS) a temperatura ambiente, tiene un contenido de etileno, determinado como el contenido de etileno de la fracción de goma amorfa precipitada en acetona de la fracción de soluble en xileno C₂ de AM, de 20% en peso a 40% en peso, y una viscosidad intrínseca, determinada como viscosidad intrínseca de la fracción de goma amorfa precipitada en acetona de la fracción soluble de xileno, IV de AM, de 2,5-4,5 dl/g, en el que el copolímero heterofásico de polipropileno es preparado en un procedimiento de polimerización de dos etapas utilizando en la segunda etapa una proporción de comonomero (CR) (mol/mol) de etileno a propileno en un rango de 0,25 a 0,7.
2. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de flujo en fusión (MFR) del polímero inicial está comprendido entre 0,3 y 40 g/10 min.
3. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de goma amorfa (XS) comprende de 10 a 50% en peso del polímero inicial.
4. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que $IV_{\text{goma}} \geq IV_{\text{matriz}}$.
5. Copolímero heterofásico de polipropileno visfraccionado que se puede obtener por el método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con una proporción de visfraccionamiento, $MFR_{\text{final}}/MFR_{\text{inicial}}$, que es ≥ 2 .
6. Copolímero heterofásico de polipropileno visfraccionado, según la reivindicación 5, con una proporción de visfraccionamiento, que es como mínimo 3.