



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 735**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02751077 .5**
86 Fecha de presentación : **26.06.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1434810**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

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

30 Prioridad: **27.06.2001 EP 01115471**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

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
Töltzsch, Wilfried

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

ES 2 269 735 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 se refiere a un copolímero al azar de propileno preparado por copolimerización de propileno con un comonomero, siendo el comonomero etileno o una α -olefina comprendiendo como mínimo cuatro átomos de carbono, en particular etileno.

10 Los copolímeros de propileno al azar, en particular en el caso de que el comonomero sea etileno, han encontrado aplicaciones múltiples, por ejemplo, en la fabricación de películas de polímeros, de artículos fabricados por moldeo por soplado o moldeo por inyección, de fibras y tubos. Entre estas aplicaciones, la más importante es la utilización para producción de materiales en forma de películas. Estas películas se pueden utilizar, por ejemplo, para envasado, tal como el envasado de productos alimenticios.

15 En general, para la fabricación de copolímeros de propileno al azar, el propileno es copolimerizado con una α -olefina en una emulsión o una reacción de polimerización gaseosa en presencia de un catalizador adecuado. La cantidad de comonomero habitualmente utilizado no supera 10% molar del polímero total.

20 En la fabricación de este copolímero al azar, es deseable que el comonomero, en el polímero final, esté distribuido al azar, es decir, que las unidades del comonomero no formen bloques comprendiendo solamente dichas unidades de comonomero, sino que estén distribuidas de manera regular como unidades individuales dentro de los bloques de polipropileno que esencialmente constituyen las cadenas de polímeros.

25 Los procesos convencionales para fabricación de copolímeros de propileno al azar permiten solamente, de manera habitual, la fabricación de copolímeros con una distribución predeterminada de comonomero. Esta distribución puede ser ajustada solamente en una determinada extensión al variar la temperatura del proceso.

30 No obstante, es conocido que importantes características del copolímero, tales como la transparencia de una película que comprende el copolímero o el contenido de solubles de xileno del copolímero se ven influenciadas, de manera decisiva, por la distribución del comonomero.

35 También se ha descubierto que, en los comonomeros al azar de propileno, fabricados de acuerdo con procesos convencionales, los comonomeros se concentran en cadenas cortas de polímero. Esto afecta negativamente a las características del material del polímero e incrementa el contenido no deseado de solubles de xileno.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer materiales de copolímero de propileno al azar con características que pueden ser afinadas al adecuar la distribución del comonomero.

40 Otro objetivo de la presente invención consiste en facilitar copolímeros de propileno al azar 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 por un copolímero de propileno al azar, que se puede obtener por un proceso multietapa para la producción de copolímeros de propileno al azar, comprendiendo como mínimo dos zonas de reacción en las que la copolimerización de propileno y del comonomero subsiguientemente es llevada a cabo de manera que las diferentes zonas de reacción funcionan a diferentes temperaturas.

50 Los polipropilenos de la presente invención pueden ser fabricados, por lo tanto, por un procedimiento para la preparación de un comonomero de propileno al azar, que comprende polimerización de propileno con un comonomero, siendo dicho comonomero etileno o una α -olefina que comprende como mínimo cuatro átomos de carbono, en presencia de un catalizador en un proceso de etapas múltiples que comprende la polimerización de propileno con un comonomero en una primera zona de reacción, incluyendo como mínimo un reactor en emulsión para proporcionar un primer producto de polimerización, transfiriendo dicho primer producto a una segunda zona de reacción que incluye como mínimo un reactor de fase gaseosa, y la polimerización de propileno con un comonomero en dicho reactor de fase gaseosa en presencia de dicho primer producto de polimerización, de manera que la temperatura en el reactor de fase gaseosa es como mínimo 10°C superior a la del reactor de emulsión. Los copolímeros de propileno al azar, según la invención, pueden ser adecuados en cuanto a la distribución de etileno y, por lo tanto, es posible afinar las características del polímero producido. Por lo tanto, las características del polímero se pueden adoptar de acuerdo con la aplicación deseada, de manera que los polímeros son obtenidos con diferentes características para muchos tipos de aplicaciones. Por ejemplo, es posible obtener un copolímero de propileno al azar con una distribución muy estrecha de comonomero, por una parte, y, por otra, un polímero con una distribución de comonomero multimodal o bimodal muy amplia, tal como se puede desear, por ejemplo, para aplicaciones de material en forma de película.

65 Además, es una ventaja del procedimiento que, debido a la distribución controlada del comonomero, se obtienen de habitualmente polímeros con un bajo grado de contenido de solubles de xileno (XS). Por lo tanto se evitan, los problemas en el proceso que pueden ser provocados por polímeros con elevado contenido de XS. Además, incluso en el caso en el que se obtienen polímeros con un contenido elevado de XS, estos valores de XS no son perjudiciales debido a la distribución ventajosa del comonomero.

ES 2 269 735 T3

Por ejemplo, para la aplicación más importante de los copolímeros al azar de propileno como materiales laminares, la invención da a conocer copolímeros con una baja temperatura de inicio de estancamiento SIT, buenas características ópticas, tales como buena transparencia y elevado brillo, elevada resistencia mecánica y elevada suavidad de la película.

5 No obstante, es también posible mediante el proceso afinar y, por lo tanto, optimizar las características del copolímero al azar que se ha fabricado, con respecto a otras aplicaciones tales como moldeo por soplado, moldeo por inyección y aplicaciones de fibras y tubos. Por ejemplo, los productos fabricados por moldeo por soplado y por inyección, realizados a partir de los copolímeros según la invención, tienen buenas características ópticas, brillo y resistencia
10 mecánica elevada. Además, se presentan menos problemas de olores y sabores.

Es otra ventaja de la presente invención que el polímero puede tener elevado contenido de comonomero, particularmente etileno, que, cuando se utiliza en aplicaciones de materiales laminares no conduce a la pérdida de brillo o fluorescencia de la película, consiguiendo por lo tanto y manteniendo buenas características ópticas, especialmente la
15 transparencia, del material laminar.

En el procedimiento para la fabricación de polipropileno, según la invención, la temperatura en el reactor en fase de gas es como mínimo de 10°C, y más preferentemente, como mínimo, 15°C, superior a la del reactor de emulsión.

20 El contenido de comonomero del producto producido en el reactor de fase gaseosa puede ser más bajo, igual o superior al del producto producido en el reactor de emulsión.

Desde luego, debido a la naturaleza multietapa del proceso, ambos productos después de ser producidos son mezclados de manera inseparable entre sí. Las características del producto fabricado en los reactores de fase gaseosa, tales como su contenido de etileno pueden, no obstante, ser determinadas al considerar los valores correspondientes al producto del reactor en emulsión producido y al polímero final, y teniendo en cuenta la distribución de la
25 producción.

Preferentemente, en el proceso el contenido de comonomero del producto producido en el reactor de fase gaseosa, es igual o superior que el del producto producido en el reactor en emulsión y, de modo particularmente preferente, el contenido de comonomero del producto fabricado en el reactor de fase gaseosa es más elevado que el del producto
30 fabricado en el reactor en emulsión.

Esta realización preferente del proceso incrementa, adicionalmente, la flexibilidad del proceso con respecto a la adecuación de la distribución del comonomero y, por lo tanto, el afino de las características del polímero producido.
35

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

De modo adicionalmente preferente, el comonomero utilizado en el proceso y, por lo tanto, contenido en el polímero de la invención, es etileno. Los copolímeros al azar de propileno-etileno son especialmente adecuados para aplicaciones tales como se han mencionado anteriormente.

45 En el procedimiento, es preferible además que el contenido de etileno del producto fabricado en el reactor en emulsión sea de 2 a 6% en peso, más preferentemente de 2 a 4% en peso.

De modo adicionalmente preferente, el contenido de etileno del producto fabricado en el reactor de fase gaseosa está comprendido entre 3 y 12% en peso, más preferentemente de 4 a 10% en peso.
50

El término “reactor en emulsión” designa cualquier reactor, tal como un reactor continuo o de lote simple con depósito agitado o un reactor de bucle que funciona en masa o en emulsión, incluyendo condiciones super críticas, en el que el polímero se forma en partículas.

55 Preferentemente, el reactor en emulsión del procedimiento funciona como reactor en masa. En “masa” significa una polimerización en un medio de reacción que comprende, como mínimo, 60% en peso del monómero.

Preferentemente, el reactor en masa es un reactor de bucle.

60 Además, es preferente que la temperatura en el proceso en el reactor de emulsión sea de 70°C o superior.

Asimismo, es preferente, en el procedimiento que, la temperatura en el reactor de fase gaseosa sea de 80°C o superior, de manera más preferente 85°C o superior.

65 En el procedimiento, en cada uno de los diferentes reactores (reactor en emulsión y reacción en fase gaseosa), se produce una parte del copolímero de propileno al azar final. Esta distribución de la producción entre los reactores se puede ajustar de acuerdo con las características deseadas del copolímero producido.

ES 2 269 735 T3

Es preferible que la distribución de producción entre el reactor en emulsión y el reactor en fase gaseosa sea de 30:70 a 70:30, más preferentemente de 40:60 a 60:40, y de modo más preferente de 45:55 a 55:45.

En el proceso, se pueden utilizar todos los catalizadores adecuados para la polimerización de propileno con etileno o un α -olefina, tal como catalizadores de sitio único y catalizadores Ziegler-Natta. Si se utilizan catalizadores de sitio único, son preferibles los descritos en los documentos WO 95/12627 y WO 00/34341.

En una realización preferente del proceso, se utiliza un sistema catalizador tipo Ziegler-Natta que comprende un componente catalizador (que comprende también un componente catalizador de vinilo modificado), un componente cocatalizador, y un cedente de electrones externos. Estos sistemas catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos USA 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843, y sistemas que comprenden componentes de catalizadores de vinilo modificados, en los documentos WO 99/24478 y WO 99/24479. El contenido de estos documentos se incluye en la presente descripción a título de referencia.

De manera general, los cedentes externos son cedentes basados en silano, con la fórmula (I)



en la que

R y R' pueden iguales o distintos y significan un grupo alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico;

Rⁿ es metilo o etilo;

n es un entero de 0 a 3;

m es un entero de 0 a 3; y

n + m tiene un valor de 1 a 3.

Los grupos alifáticos en los significados de R y R' pueden ser saturados o no saturados.

Preferentemente, R y R' son hidrocarburos lineales C₁ y C₁₂ que incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, octilo y decanilo. Como ejemplo de ramas saturadas adecuadas de grupos alquilo C₁₋₈, se pueden mencionar los siguientes: isopropilo, isobutilo, isopentilo, tert-butilo, tert-amilo, y neopentilo. Los grupos alifáticos cíclicos que contienen de 4 a 8 átomos de carbono comprenden, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

De acuerdo con el presente procedimiento, los cedentes fueron utilizados para coordinar donantes fuertemente coordinantes que forman complejos relativamente fuertes con superficies de catalizadores, principalmente con la superficie de MgCl₂ en presencia de alquilo de aluminio y TiCl₄.

Típicamente, este tipo de cedentes tienen la estructura de fórmula general (II):



en la que R''' es un grupo aromático, alifático o cíclico y n es 1 ó 2, preferentemente 2 [Härkönen y otros, Macromol. Chem. 192 (1991) 2857-2863].

En particular, el cedente externo es seleccionado entre el grupo que consiste en dicitlopentil dimetoxisilano, diisopropil dimetoxisilano, diisobutil dimetoxisilano y di-t-butil dimetoxisilano, más preferentemente ciclopentil dimetoxisilano (cedente D).

Opcionalmente, las etapas de polimerización principales pueden estar precedidas por una prepolimerización en la que se produce hasta 10% en peso, preferentemente 0,1 a 10% en peso, y más preferentemente 0,5 a 5% en peso de la cantidad total del polímero.

La presente invención se refiere a un copolímero al azar de propileno que puede ser obtenido por el proceso anteriormente descrito.

En una realización, la invención da a conocer un copolímero de propileno al azar preparado por la copolimerización de propileno con un comonómero, siendo el comonómero etileno o un α -olefina que comprende, como mínimo, cuatro átomos de carbono, de manera que la distribución del comonómero determinada de acuerdo con el método TREF es multimodal, preferentemente bimodal.

El TREF (fraccionamiento por elución con elevación de temperatura) es un método habitual para fraccionar poliolefinas de acuerdo con sus diferencias de solubilidad. Se ha demostrado para el polipropileno que los fractogramas

ES 2 269 735 T3

TREF reflejan cualitativamente la distribución de isotacticidad en el polímero. La longitud promedio de cadenas isotácticas incrementa casi linealmente con el incremento de la temperatura de elución (P. Ville y otros, Polymer 42 (2001) 1953-1967). Los resultados demostraron, además, que TREF no fracciona estrictamente polipropileno de acuerdo con la tacticidad, sino de acuerdo con las secuencias más largas cristalizables de la cadena. La solubilidad de una cadena de polímero de polipropileno está influida solamente por la concentración y distribución de defectos estéricos.

De acuerdo con la invención, se ha descubierto que el presente procedimiento da a conocer una distribución regular de comonomero en el copolímero de propileno de la invención. Los comonomeros actúan como defectos estéricos y, por lo tanto, interrumpen la secuencia de los monómeros de propileno isotáctico. Por una distribución regular de los comonomeros se obtiene una distribución regular de defectos estéricos, es decir, es posible por el presente procedimiento adecuar la distribución de defectos y, por lo tanto, la distribución de isotacticidad del polímero de polipropileno.

Por lo tanto, es posible determinar la distribución de comonomeros y, de acuerdo con ello, su modalidad por el método TREF que se describe en detalle en la sección de ejemplos.

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

Si el polímero es producido en un proceso multietapa, por ejemplo, utilizando diferentes contenidos de etileno en cada reactor, las diferentes fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una de ellas, su propia distribución de comonomeros que pueden diferir considerablemente una de otra. La curva TREF del polímero final resultante se obtiene a continuación como superposición de las curvas TREF de las diferentes fracciones de polímero.

De acuerdo con lo anterior, esta curva mostrará, por ejemplo, dos o más máximos distintos, un máximo y uno o varios escalones, o se ampliará de manera distintiva en comparación con las curvas para fracciones individuales. La curva TREF tiene una forma tal que, para una persona experta en la materia, es evidente que la curva ensanchada se origina a partir de una superposición de dos o más curvas TREF distintas y, por lo tanto, muestra una distribución multimodal del etileno.

Un polímero que muestra esta curva TREF se designa por tener una “distribución multimodal de comonomeros”.

De acuerdo con ello, una “distribución bimodal de comonomeros” designa el caso en el que la curva TREF del polímero final se originó de dos fracciones de polímero con diferentes distribuciones de etileno. Estas curvas TREF muestran, por ejemplo, dos máximos diferentes, un máximo y un escalón o con un ensanchamiento distintivo. Tiene una forma tal que, para un técnico en la materia, es evidente que la curva se origina de la superposición de dos curvas TREF distintas.

Preferentemente, el copolímero multimodal tiene un intervalo de elución de 50°C o más.

Asimismo de forma preferente, el copolímero de la presente realización tiene una temperatura de fusión T_m de 135°C o superior.

También de forma preferente, el copolímero de esta realización tiene un contenido de etileno de 6% en peso o inferior.

El intervalo de elución indica la gama de temperatura de la elución de polímero determinada por la curva TREF, es decir, la gama de temperatura $T_{final} - T_{inicial}$, en el que T_{final} significa la temperatura en la que la última fracción de polímero está eluida, es decir, a esta temperatura en la que el polímero ha sido completamente eluido de la columna, y $T_{inicial}$ significa la temperatura en la que el polímero empieza a eluir, es decir, en la que se eluye la primera fracción del polímero (fracción en peso eluido > 0).

En una segunda realización, la presente invención da a conocer un copolímero de propileno al azar preparado por copolimerización de propileno con un comonomero, siendo el comonomero etileno o una α -olefina comprendiendo como mínimo cuatro átomos de carbono, teniendo el copolímero un intervalo de elución de 50°C o más.

Preferentemente, el copolímero de esta realización tiene una temperatura de fusión T_m de 135°C o superior.

Además, es preferente que el copolímero de esta realización tenga un contenido de etileno de 6% en peso o inferior.

El copolímero de esta realización es producido preferentemente de acuerdo con el presente proceso y es además preferente a todas las realizaciones de proceso, en las que el contenido de etileno de los productos del reactor en emulsión y el reactor en fase de gas son distintos.

Las realizaciones preferentes que se describen a continuación se refieren a la totalidad de las realizaciones antes mencionadas del polímero de la invención, en caso apropiado.

ES 2 269 735 T3

En todos los copolímeros de propileno al azar, según la invención, la cantidad de componentes de elución a temperaturas que llegan hasta 90°C, determinado de acuerdo con el método TREF, se encuentra preferentemente por debajo de 50% en peso de la cantidad total del copolímero.

5 Además, es preferible que el copolímero de propileno al azar de la invención tenga el etileno como comonomero.

Además es preferente que el contenido total de etileno del copolímero sea de 3% en peso o más, más preferentemente 5% en peso o más.

10 Además es preferente que el contenido total de etileno del copolímero sea de 12% en peso o menos, más preferentemente 8% en peso o menos.

Asimismo, es una ventaja del copolímero de la invención que copolímeros específicos con elevado contenido de etileno mayor de 4% en peso tengan un contenido comparativamente bajo de solubles de xileno.

15 Preferentemente, el copolímero de la invención tiene un contenido de solubles de xileno comprendido entre 4 a 24% en peso, de modo más preferente de 5 a 15% en peso, y todavía más preferentemente de 6 a 10% en peso.

20 Los copolímeros de propileno al azar, objeto de la invención, que tienen etileno como comonomero, tienen habitualmente un MFR₂ comprendido entre 0,5 y 100, preferentemente de 1 a 20.

La distribución de peso molecular con una polidispersión M_w / M_n del copolímero de la invención es habitualmente de 2 a 8, preferentemente de 3 a 6.

25 En algunas aplicaciones tales como películas de alta transparencia y embalajes de paredes delgadas, es beneficioso tener un MWD estrecho. La masa molar y MWD del polipropileno se puede modificar por craquización química de las cadenas del polímero, a lo que frecuentemente se designa como "visbreaking", para aumentar las características de flujo del polímero. El "visbreaking" es llevado a cabo en la etapa de extrusión utilizando peróxidos orgánicos con masa molar relativamente elevada de manera controlada. Las cadenas de masa molar estadísticamente más elevada son divididas más frecuentemente que las moléculas de masa molar más baja, resultando en una disminución global de la masa molar promedio y un estrechamiento del MWD y disminución de los valores de SHI. La cantidad de peróxido suministrada al extrusionador es controlada para conseguir la masa molar deseada y el MWD, y depende del MFR₂ del producto del reactor.

35 El índice de polidispersidad PI, que se calcula del punto de cruzamiento de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, indica también el MWD. El valor de PI se ha observado que depende del sistema de catalizador. El valor de SHI se correlaciona mejor con el MWD obtenido a partir de GPC que con el valor de PI.

40 Además antes de la producción de un artículo utilizando el polímero de la invención aditivos convencionales se pueden añadir al copolímero en pequeñas cantidades tales como estabilizantes, pigmentos, agentes nucleantes, agentes antiestáticos y de recubrimiento.

45 La presente invención se refiere además a una película, artículo moldeado por soplado, artículo moldeado por inyección, fibra o tubo comprendiendo el polímero de la invención y también la utilización del polímero de la invención para la fabricación de estos productos.

A continuación, la invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos, haciendo referencia a las figuras.

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

55 La figura 2 muestra un fractograma TREF que muestra las funciones continuas TREF ("curvas TREF") del copolímero al azar de propileno/etileno según el ejemplo 2 y ejemplo comparativo 2, que tienen un contenido total de etileno de 5% en peso aproximadamente (5,1 y 4,7 respectivamente), mostrando la distribución del comonomero de etileno bimodal en el polímero del ejemplo 2. Las curvas continuas TREF fueron calculadas a partir de los datos mostrados en la figura 3.

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

La figura 4 muestra la curva de fusión de un copolímero al azar de propileno/etileno según el ejemplo 3, que tiene un contenido general de etileno de 6% en peso.

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

ES 2 269 735 T3

La figura 6 muestra un fractograma TREF de copolímeros de propileno/etileno según los ejemplos 5 y 6, mostrando una distribución bimodal del comonomero de etileno que ha sido producido con bajo contenido de etileno en el reactor de bucle.

5 La figura 7 muestra las fracciones acumulativas en peso de producto diluido de los polímeros de los ejemplos 2, 5 y 6.

Ejemplos

10 1) *Métodos de medición*

a) *Método TREF*

15 Se consiguió el fraccionamiento de las muestras de polipropileno utilizando TREF analítico. Los perfiles TREF fueron generados utilizando un instrumento de fabricación propia, que es similar al diseño publicado (Wild, L., Trends Polym Sci. 1993, 1, 50).

20 La muestra fue disuelta en xileno (2 a 4 mg/ml) a 130°C, e inyectada en una columna 130°C y esta última fue enfriada a 20°C a una velocidad de 1,5 K/h. La columna (150 mm de longitud) fue eludida a continuación con 1, 2, 4-triclorobenceno (TCB) con un caudal de 0,5 ml/min mientras la temperatura se incrementó de 20°C a 130°C a lo largo de 4,5 horas. La producción, detectada con un detector i.r. operando a una longitud de onda de 3,41 μm , fue presentada como fractograma normalizado a área constante.

25 b) *Solubles en xileno (XS)*

Para la determinación de la fracción de solubles en xileno, se disuelven 2,0 gramos del polímero en 250 ml 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.

30 La solución del primer matraz de 100 ml es evaporada en corriente de nitrógeno y el residuo es secado en vacío a 90°C hasta alcanzar el peso constante. La fracción soluble en xileno se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$35 \quad \text{XS}\% = (100 \cdot m_1 \cdot v_0) / (m_0 \cdot v_1)$$

en la que

40 m_0 cantidad de polímero inicial (g),

m_1 peso del residuo (g),

v_0 volumen inicial (ml),

45 v_1 volumen de la muestra analizada (ml),

c) M_w/M_n

50 Se determinó M_w/M_n utilizando cromatografía de permeación de gel (GPC) a 130°C. Como eluyente, se utilizó 1, 2, 4-triclorobenceno (TCB).

d) *Velocidad de flujo en fusión (MFR)*

55 El MFR₂ se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 a 230°C y con una carga de 2,16 kilos.

e) *Propiedades térmicas*

60 Se midieron la temperatura de fusión T_m' , temperatura de cristalización T_{cr} y el grado de cristalinidad con un calorímetro diferencial de escaneado Mettler TA820 (DSC) con muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron ambas curvas de cristalización y de fusión durante exploraciones de refrigeración a 10°C/min y de calentamiento entre 30°C y 225°C.

65 Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como máximos de las endotérmicas y exotérmicas. El grado de cristalinidad fue calculado comparando con el calor de fusión de un polipropileno perfectamente cristalino, es decir, 209 J/g.

ES 2 269 735 T3

f) Función de viscosidad y dilución por cizalladura (“Shear Thinning” (SHI))

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

5 El índice de dilución por cizalladura, SHI, es el parámetro más sensible para obtener información con respecto al MMD del polipropileno. El SHI se calcula dividiendo la Viscosidad a cizalladura Cero, por un valor complejo de viscosidad obtenido a un cierto valor de esfuerzo constante de cizalladura G^* .

La Viscosidad a Cizalladura Cero se define como

10

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

15

La abreviatura $SHI_{(0/50)}$ es la proporción entre la viscosidad a cizalladura cero y la viscosidad con esfuerzo de cizalladura de 50.000 Pa.

2) Producción de copolímeros y características de los mismos

20

Se utilizó proceso multietapa continuo para producir copolímeros de propileno. El proceso comprendió una etapa de prepolimerización, utilizándose un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa con lecho fluidizado.

25

El catalizador utilizado era catalizador Ziegler-Natta soportado por $MgCl_2$ transesterificado, estereoespecífico, de alta actividad, preparado de acuerdo con USA 5.234.879, a una temperatura de titanización de 135°C. El catalizador fue llevado a establecer contacto con un cocatalizador (trietilaluminio, TEAL) y un cedente externo (cedente D, dicitlopentil dimetoxisilano) con una proporción AL/Ti de 200 y una proporción AL/D de 10, para conseguir un sistema catalizador.

30

El sistema catalizador y el propileno fueron alimentados a un reactor de prepolimerización funcionando a 30°C. El catalizador prepolimerizado fue utilizado en los reactores de polimerización siguientes.

Se alimentaron propileno, etileno e hidrógeno así como el catalizador prepolimerizado al reactor de bucle que se hizo funcionar como reactor en masa a las temperaturas indicadas en la tabla 1 y a una presión de 55 bar.

35

A continuación, la corriente de emulsión del polímero fue alimentada desde el reactor de bucle al reactor de fase gaseosa que funcionó a las temperaturas indicadas en la tabla 1 y a una presión de 20 bar. Se alimentaron más propileno, etileno e hidrógeno al reactor de fase gaseosa para controlar las características deseadas del polímero final.

40

En los ejemplos comparativos 1 y 2, se produjeron copolímeros de propileno al azar de la misma manera que los polímeros de la invención, excepto que se utilizaron dos reactores de bucle en vez de un reactor de fase gaseosa y un reactor de bucle, de manera que la temperatura en ambos reactores fue la misma (67°C).

La distribución entre reactor de bucle/de fase gaseosa o bien reactor de bucle/reactor de bucle (ejemplos comparativos) fue de 70/30 a 40/60.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

Tabla 1:

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
	mol/mol	10	10	10	10	10	10	10	10
	mol/mol	200	200	200	200	200	200	200	200
		70:30	40:60	45:55	45:55	50:50	55:45	60:40	60:40
Distribución de producción bucle :GPR/2P bucle)									
Bucle									
Temperatura									
	°C	70	70	70	70	75	75	67	67
	% en peso	3,2	3,9	3,4	3,5	2,0	2,0	3,5	4,7
	MFR ₂	1,5	1,5	1,5	1,4	7,8	1,6	1,5	1,5
	GPR/2 ^o bucle								
Temperatura									
	°C	85	85	85	85	85	85	67	67
Producto final									
	% en peso	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,5	4,7
	MFR ₂	1,3	1,3	1,5	1,4	8,3	1,5	1,5	1,5

ES 2 269 735 T3

Para la producción de materiales laminares, se añadieron los siguientes aditivos a los copolímeros producidos en los ejemplos 1 a 3, 5 y 6 y ejemplo comparativo 1

5	Irganox B215	1500 ppm
	Calciumesterato	1000 ppm
	Erucamida	1000 ppm
	Oleamida	1000 ppm
10	Syloblock 45	1800 ppm

15 Los copolímeros para películas moldeadas (ejemplos 1 a 3 y 6) fueron sometidos a “visbroken” con Trigano 101 con un extrusionador de laboratorio de doble husillo BE-40.

Para pruebas de moldeo por soplado, se produjo el polímero del ejemplo 4. El conjunto de adición para este polímero fue 1500 ppm de Irganox B225, 500 ppm de Calciumesterato y 2000 ppm de Millad 3988.

20 3) *Evaluación del material*

a) *Estructura del polímero y características*

25 Los resultados analíticos de los polímeros de la tabla 1 están recogidos en la tabla 2.

b) *Contenido de etileno y distribución*

30 El contenido de etileno en el producto del reactor del bucle varió entre 2,0 y 3,9% en peso. El contenido final de etileno fue de 3,3% en peso a 3,7% en peso, 5% en peso a 6% en peso.

La diferencia en las distribuciones de etileno de dos copolímeros con alto contenido de etileno se demuestra claramente en las curvas TREF (figuras 2 y 3).

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

Tabla 2: Resultados analíticos de pruebas de películas moldeadas y polímeros de moldeo por soplado

Muestra	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comp.1	Ejemplo comp2
Gránulos								
MFR ₂	7,3*	7,9*	7,2*	1,4	8,3	5,1*	8,0*	8,0*
Etano	3,3	5,1	6,0	5,8	3,7	6,0	3,2	4,7
	4,95	7,65	9,0	8,7			4,7	
XS	5,7	9,1	11,1	11,1	6,7	23,6	6,0	11
Intervalo de elución	30,2	58,5	60,5	60,5	66,4	78,6		40,9
T _m de PP	142,8	137,2	137,6	139,2	143,0	139,9	142,0	136,2
Crystalinidad	39,3	32,7	29,9	28,9	40,0	26,4		34,1
RDA, Viscosidad Cero	2500	2450	2720	24800	3540	3250	2420	
SHI(0/50)	3,9	3,8	3,7	6,7	6,9	4,3	3,7	
*visbroken								

ES 2 269 735 T3

c) Comportamiento en fusión

El contenido de etileno en el reactor de bucle determinó el punto de fusión del producto, que se encontraba entre 137 y 147°C a pesar del mayor contenido de etileno en GPR.

El mayor contenido de etileno en GPR se apreció en el ensanchamiento de la gama de valores de fusión. La forma de la curva de DSC indica baja temperatura de inicio y buenas características de sellado (figura 4).

d) Resultados de pruebas de película moldeada y productos moldeados en fusión

Los resultados de pruebas de los productos de película moldeada y productos moldeados por soplado producidos con los polímeros anteriormente descritos se indican en la tabla 3.

TABLA 3

Resultados de pruebas mecánicas de productos de películas moldeadas (ejemplos 1 a 3, 5 y 6 y ejemplo comparativo 1) y productos moldeados 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	% en peso	3,3	5,1	6	5,8	3,7	6,0	3,2
Esfuerzo de tracción a la fluencia	MPa	24,5	19,8	18,1	19,5	24,1	16,8	25,2
Módulo de tracción	MPa	880	635	550	580	830	470	943
Charpi con entalla RT	kJ/m ²	4,1	6	10,7	43,2	5,2	25,8	5,4
Placa 2 mm . Transparencia	%	85,3	82,6	80	20			85
Brillo		90	86	85	106			88
Película 50 micras								
Módulo Sec. 1%	MPa	418	324	295	345	380	260	411
Transparencia	%	3	3,3	3,2	4	2,4	0,7	2.0
Brillo		132	130	130	118	139	147	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímero de propileno al azar preparado por copolimerización de propileno con un comonomero, siendo el comonomero etileno o una α -olefina que comprende como mínimo cuatro átomos de carbono, en el que la distribución del comonomero determinada, de acuerdo con el método TREF, es multimodal preferentemente bimodal.
- 10 2. Copolímero de propileno al azar, según la reivindicación 1, que tiene un intervalo de elución determinado según el método TREF de 50°C o más.
- 15 3. Copolímero de propileno al azar, preparado por copolimerización de propileno con un comonomero, siendo el comonomero etileno o una α -olefina comprendiendo como mínimo cuatro átomos de carbono, en el que el copolímero tiene un intervalo de elución, determinado de acuerdo con el método TREF, de 50°C o más.
- 20 4. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones 1 a 3, que tiene una temperatura de fusión T_m de 135°C o superior.
- 25 5. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones de 1 a 4, que tiene un contenido de etileno de 6% en peso o inferior.
- 30 6. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones de 1 a 5, en el que la cantidad de componentes de dicho copolímero que eluyen a temperaturas de hasta 90°C, con determinación según el método TREF, es inferior al 50% en peso de la cantidad total de copolímero.
- 35 7. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones de 1 a 6, en el que el comonomero es etileno.
- 40 8. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones de 1 a 7, en el que el contenido total de etileno es 3% en peso o más, preferentemente 5% en peso o más.
- 45 9. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones de 1 a 8, en el que el contenido total de etileno es 12% en peso o menos, preferentemente 8% en peso o menos.
- 50 10. Copolímero de propileno al azar, según las reivindicaciones de 1 a 9, en el que el contenido de solubles en xileno está comprendido entre 4 y 24% en peso, siendo más preferente de 5 a 15% en peso, y más preferente de 6 a 10% en peso.
- 55 11. Material en película que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 60 12. Artículo que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el artículo ha sido producido por moldeo por soplado.
- 65 13. Artículo que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el artículo ha sido producido por moldeo por inyección.
14. Fibra que comprende un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
15. Tubo que comprende un copolímero, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
16. Utilización de un copolímero, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la producción de un material en forma de película de un artículo por moldeo por soplado o moldeo por inyección, de una fibra o de un tubo.

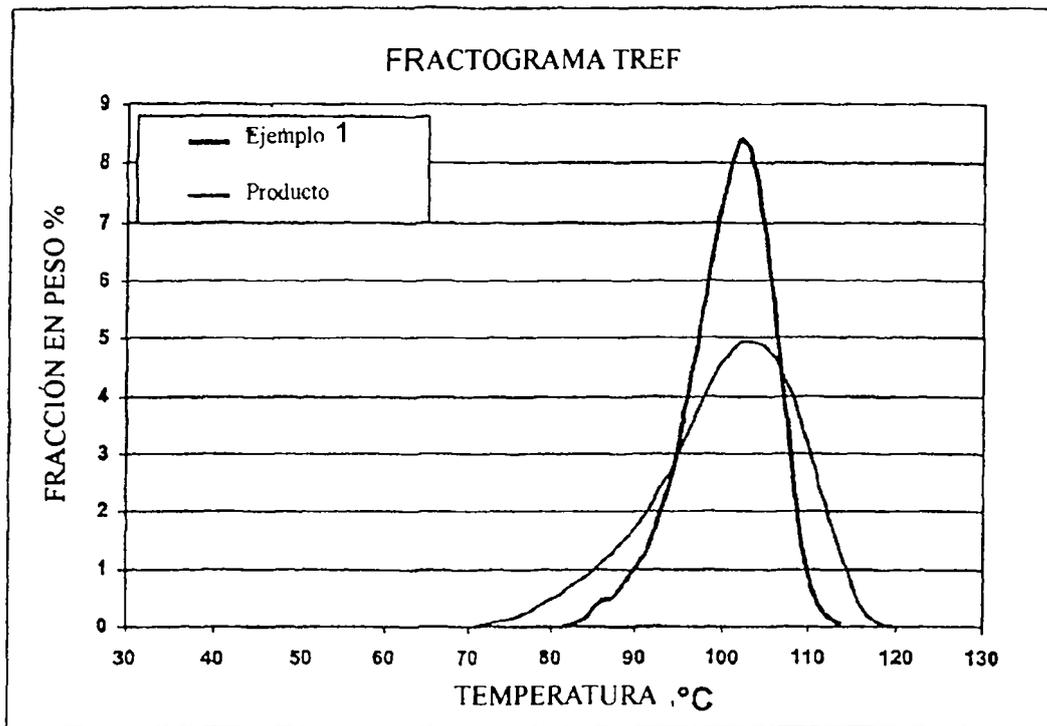


Fig. 1

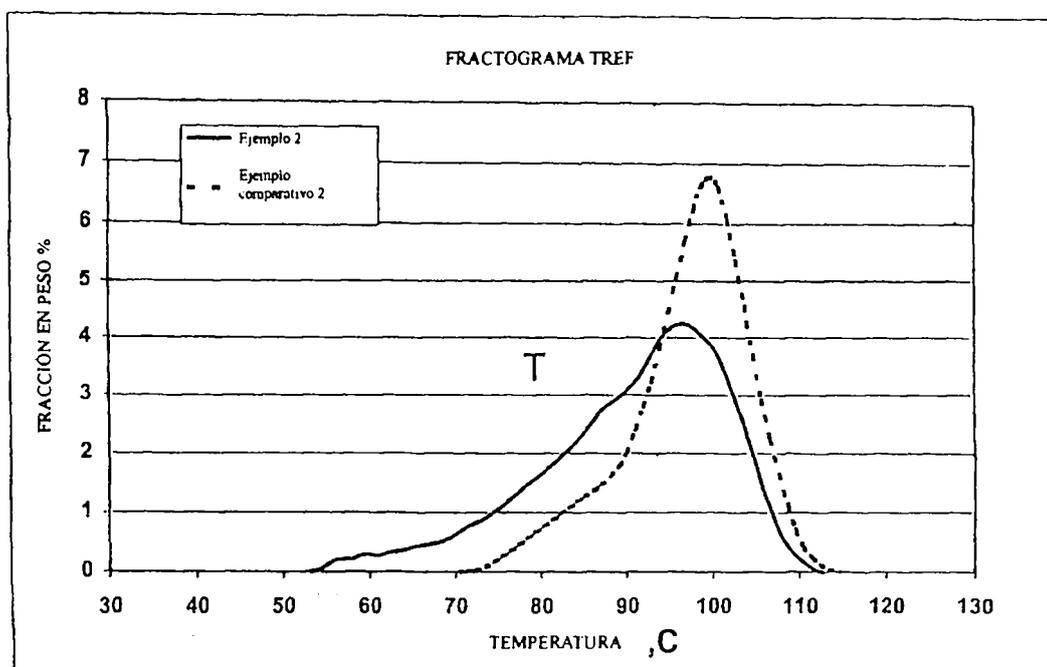


Fig. 2

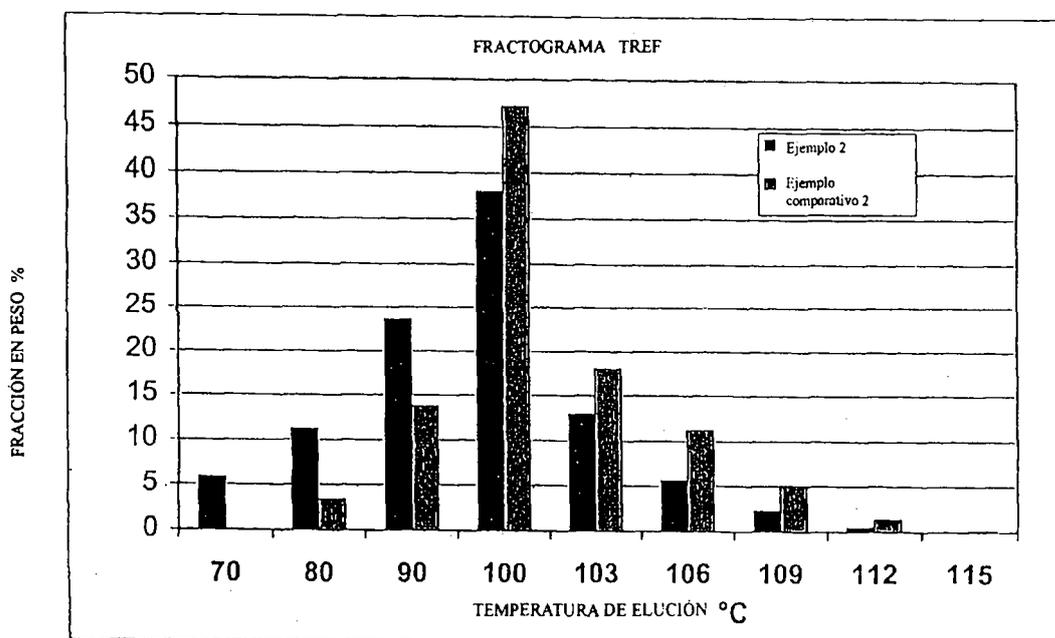


Fig. 3

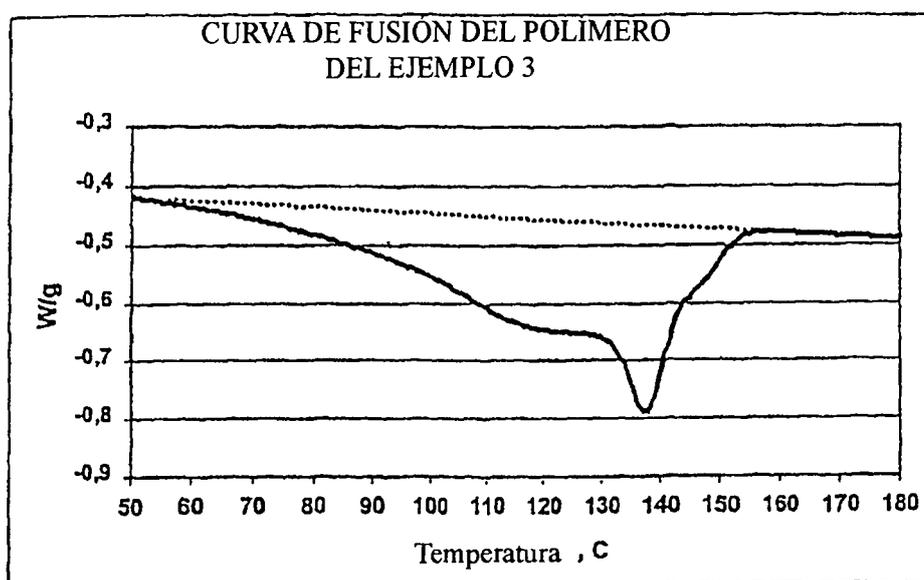


Fig. 4

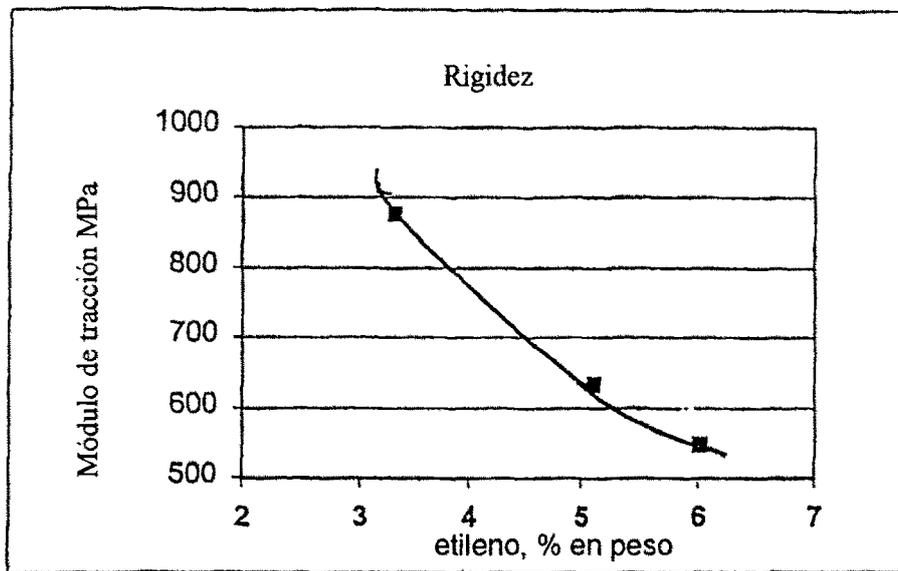


Fig. 5

