



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 688**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804858 .2**

96 Fecha de presentación : **29.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197951**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Composiciones poliolefínicas heterofásicas con mejores propiedades de tracción.**

30 Prioridad: **17.10.2007 EP 07118685**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2011**

73 Titular/es: **BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.**  
**Via Pergolesi 25**  
**20124 Milano, IT**

72 Inventor/es: **Pellegatti, Giampaolo;**  
**Goberti, Paolo;**  
**Baraldi, Letizia;**  
**Minowa, Kazuhiko y**  
**Hisanaga, Yukihiko**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 360 688 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

Composiciones poliolefinicas heterofásicas con mejores propiedades de tracción

5 La presente invención se refiere a composiciones flexibles de poliolefinas elastoplásticas con mejores propiedades de tracción y al proceso para su preparación.

10 Como es sabido, se pueden obtener composiciones poliolefinicas con propiedades elásticas, conservando un buen comportamiento termoplástico (es decir, transformables en productos acabados con las mismas técnicas empleadas para los polímeros termoplásticos), mediante polimerización secuencial de propileno, opcionalmente con menores proporciones de comonómeros olefinicos, y luego con mezclas de etileno/propileno o de etileno/alfa-olefina.

15 Para ello se usan generalmente catalizadores basados en compuestos halogenados de titanio sobre un soporte de cloruro de magnesio.

Visto el creciente interés práctico en este tipo de composiciones, debido entre otras cosas a las valiosas propiedades típicas de las poliolefinas (tales como inercia química, propiedades mecánicas y atoxicidad), cada vez se trabaja más en este campo para extender el uso de dichas composiciones a muchos sectores diversos.

20 La solicitud de patente europea publicada con el nº 400333 describe composiciones poliolefinicas elastoplásticas obtenidas por polimerización secuencial, que comprenden:

- 25
- A) 10-60 partes en peso de un polímero o copolímero cristalino de propileno;
  - B) 10-40 partes en peso de una fracción polimérica que contiene etileno y es insoluble en xileno a temperatura ambiente;
  - C) 30-60 partes en peso de una fracción copolimérica de etileno/propileno soluble en xileno a temperatura ambiente.

30 Dichas composiciones son flexibles y poseen valiosas propiedades elásticas, como demuestran los bajos valores del módulo de flexión (inferiores a 700 MPa y normalmente superiores a 200 MPa) asociados a los valores de tensión establecidos como buenos, pero no tienen unas propiedades de tracción especialmente favorables. La patente US 4910262 y la patente JP nº 162621/1983 abierta a inspección pública revelan composiciones poliolefinicas elastoplásticas que contienen dos tipos de copolímeros etilénicos con distinto contenido de etileno. Sin embargo las combinaciones específicas de componentes ahí reveladas (con especial referencia a la descripción de los ejemplos) no permiten obtener un buen balance de dichas propiedades.

35 La patente WO 2007/060060 revela composiciones poliolefinicas elastoplásticas que contienen, en porcentaje en peso:

- 40
- A) 10-50% de un copolímero de propileno con uno o más comonómeros escogidos entre etileno y alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, de modo que el copolímero contiene del 1 al 8% de comonómero(s);
  - B) 50-90% de una mezcla de copolímeros ( $b^I$ ) y ( $b^{II}$ ), siendo ambos copolímeros de etileno y (i) propileno u (ii) otra(s) alfa-olefina(s)  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, o (iii) una combinación de los mismos, opcionalmente con pequeñas proporciones de un dieno, de modo que el copolímero ( $b^I$ ) contiene del 18 al 40% de etileno y el copolímero ( $b^{II}$ ) del 55 al 85% de etileno y la relación ponderal ( $b^I$ )/( $b^{II}$ ) es de 0,2 hasta 2;
- 45

50 en las cuales el contenido del componente copolimérico ( $b^I$ ) es del 15% o más respecto al peso total de (A) + (B), la relación ponderal  $C2^{II}/C2^I$  del contenido  $C2^{II}$  de etileno en el componente copolimérico ( $b^{II}$ ) respecto al contenido  $C2^I$  de etileno en el componente copolimérico ( $b^I$ ) es de 1,8 o más, y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de la fracción (ponderal) XS soluble en xileno a temperatura ambiente es de 2 dl/g o más respecto al peso total de (A) + (B).

55 Estas composiciones tienen normalmente módulos de flexión iguales o inferiores a 200 MPa, en particular iguales o inferiores a 150 MPa, y propiedades de tracción relativamente buenas.

Sin embargo aún faltan composiciones poliolefinicas elastoplásticas con un valor del módulo de flexión mayor de 150 MPa, preferiblemente mayor de 200 MPa, pero que también posean valores elevados de resistencia y alargamiento a la rotura.

60 En respuesta a estos requisitos la presente invención aporta una composición que comprende, en porcentaje en peso (todos los porcentajes están expresados en peso):

- 65
- A) 50-75%, preferiblemente 55-70%, con mayor preferencia 60-70% de una mezcla de polímeros (PP) y ( $\text{EC}^I$ ), donde (PP) está escogido del grupo formado por:
    - (i) homopolímeros de propileno;

- (ii) copolímeros de propileno con uno o más comonómeros escogidos entre etileno y alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, de modo que los copolímeros contienen del 1 al 8% de comonómero(s);
- (iii) combinaciones de dichos homopolímeros (i) y los copolímeros (ii);
- 5 (EC<sup>I</sup>) es un copolímero de etileno y propileno o alfa-olefina(s)  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, o un copolímero de etileno, propileno y dicha(s) alfa-olefina(s)  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , opcionalmente con pequeñas proporciones de un dieno, de modo que dicho copolímero (EC<sup>I</sup>) contiene del 20 al 35%, preferiblemente del 20 al 30% de etileno, y
- 10 B) 25-50%, preferiblemente 30-45%, con mayor preferencia 30-40% de un copolímero (EC<sup>II</sup>) de etileno y propileno o alfa-olefina(s)  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, o un copolímero de etileno, propileno y dicha(s) alfa-olefina(s)  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , opcionalmente con pequeñas proporciones de un dieno, de modo que dicho copolímero (EC<sup>II</sup>) contiene del 40 al 60%, preferiblemente del 40 al 54%, con mayor preferencia del 42 al 54%, en particular del 46 al 54% de etileno;
- 15 en la cual el contenido del componente polimérico (EC<sup>I</sup>) es del 23 al 45%, preferiblemente del 25 al 45%, con mayor preferencia del 25 al 40%, sobre todo del 25 al 35% respecto al peso total de (A), y la viscosidad intrínseca  $[\eta]^{\text{tot}}$  de la fracción XS soluble en xileno a temperatura ambiente es de 3,5 dl/g o más, preferiblemente de 3,8 dl/g o más, respecto al peso total de (A) + (B).
- 20 La cantidad total de etileno copolimerizado es preferiblemente del 15% al 35% en peso, con mayor preferencia del 15% al 30% en peso.
- Normalmente las composiciones presentan al menos un pico de fusión, determinado por DSC, a una temperatura mayor de 120°C, pero igual o inferior a 165°C.
- 25 Preferiblemente la cantidad de componente (PP) respecto al peso total de (A) + (B) es del 49% por ciento o menos, con mayor preferencia del 48% o menos. Los ejemplos de (PP) especialmente preferidos son homopolímeros de propileno.
- 30 Otras características preferidas de la composición de la presente invención son:
- cantidad total de (EC<sup>I</sup>) y (B) respecto al peso total de (A) + (B) del 50% en peso o más;
  - relación ponderal  $\text{C}2^{\text{II}}/\text{C}2^{\text{I}}$  del contenido  $\text{C}2^{\text{II}}$  de etileno en (EC<sup>II</sup>) respecto al contenido  $\text{C}2^{\text{I}}$  de etileno en (EC<sup>I</sup>) menor de 2,5;
  - 35 - relación  $[\eta^{\text{I}}]/[\eta^{\text{tot}}]$  de la viscosidad intrínseca  $[\eta^{\text{I}}]$  de la fracción XS<sup>A</sup> soluble en xileno a temperatura ambiente del componente (A) respecto a la viscosidad intrínseca  $[\eta^{\text{tot}}]$ , igual o superior a 1, con mayor preferencia de 1 a 1,5, sobre todo de 1 a 1,4;
  - relación ponderal  $w^{\text{EC}^{\text{II}}}/w^{\text{EC}^{\text{I}}}$  del peso  $w^{\text{EC}^{\text{II}}}$  de EC<sup>II</sup> respecto al peso total de (A) y (B) al peso  $w^{\text{EC}^{\text{I}}}$  de EC<sup>I</sup> respecto al peso total de (A), de 0,8 a 1,4;
  - 40 - valores MFR medidos según la norma ASTM-D 1238, condición L (230°C, con 2,16 kg de carga), de 0,01 hasta 10 g/10 min., preferiblemente de 0,05 hasta 5 g/10 min.;
  - resistencia a la rotura por tracción superior a 10 MPa, en particular igual o superior a 12 MPa;
  - alargamiento a la rotura mayor del 400%;
  - módulo de flexión igual o superior a 250 MPa;
  - 45 - proporción de fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS) del 40 al 60% en peso respecto al peso total de (A) + (B);
  - índice de isotacticidad (II) del componente (PP) igual o superior al 90%, con mayor preferencia igual o superior al 95%;
  - distribución del peso molecular en el componente (A), expresada por la relación  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  medida por GPC (cromatografía de gel), igual o superior a 3,5, con mayor preferencia igual o superior a 4 o 4,5, en particular igual a 5 o más.
- 50

La medición por GPC arriba citada se lleva a cabo preferiblemente en 1,2,4-triclorobenceno; en detalle, las muestras se preparan a una concentración de 70 mg/50 ml de 1,2,4-triclorobenceno estabilizado (250 µg/ml de BHT (nº de registro CAS 128-37-0)); luego se calientan a 170°C durante 2,5 horas para disolverlas; las mediciones se efectúan en un aparato Waters GPCV2000 a 145°C y a una velocidad de 1,0 ml/min., empleando el mismo disolvente estabilizado; se usan tres columnas Polymer Lab en serie (PLgel, 20 µm mixed A LS, 300 x 7,5 mm).

55

El proceso de para preparar la composición de la presente invención se puede llevar a cabo en continuo o de manera discontinua, siguiendo técnicas conocidas y operando en fase líquida, en presencia o no de un diluyente inerte, o en una fase gaseosa, o mediante técnicas mixtas líquido/gas.

60

Los tiempos y las temperaturas de polimerización no son críticos y están comprendidos respectivamente en el intervalo de 0,5 a 5 horas y de 50°C hasta 90°C.

65

La polimerización del propileno para formar el componente (PP) se puede realizar en presencia de etileno o de alfa-

olefina(s)  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, como por ejemplo buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1 y octeno-1, o combinaciones de los mismos.

5 La copolimerización de etileno y propileno u otra(s) alfa-olefina(s), de la cual se dan arriba ejemplos para el componente (PP), o de combinaciones de los mismos, para formar los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>) se puede realizar en presencia de un dieno conjugado o no, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etilideno-norborneno-1.

10 Cuando hay presencia de dieno, su contenido es normalmente del 0,5 al 10% en peso respecto al peso del componente en cuestión (es decir, (EC<sup>I</sup>) o (EC<sup>II</sup>)).

15 En concreto, la composición se puede preparar mediante un proceso de polimerización secuencial realizado en al menos tres etapas, una o más para la síntesis del componente (PP), las otras para la síntesis de los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>), empleando al menos una etapa separada para la preparación de cada uno de los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>). En las etapas subsiguientes la polimerización transcurre en presencia del polímero obtenido y del catalizador usado en la(s) etapa(s) precedente(s).

20 El peso molecular se regula con reguladores de peso molecular frecuentemente empleados, p.ej. hidrógeno y  $\text{ZnEt}_2$ . Como ya se ha dicho, la polimerización puede tener lugar en fase líquida, en fase gaseosa o en fase líquido-gaseosa.

25 Por ejemplo, se puede preparar el componente (PP) en una etapa de copolimerización, empleando propileno líquido como diluyente, y los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>) en las siguientes etapas de copolimerización en fase gaseosa, sin etapas intermedias, excepto para la desgasificación parcial del propileno.

30 Preferiblemente todos los componentes (PP), (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>) se preparan por copolimerización en fase gaseosa. El orden de preparación de los componentes no es crítico.

35 La temperatura de reacción en la(s) etapa(s) de polimerización para la preparación del componente (PP) y en las de preparación de los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>) puede ser la misma o diferente y normalmente está comprendida entre 40°C y 90°C, preferiblemente 50-80°C para la preparación del componente (PP) y 40-70°C para la preparación de los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>).

40 La presión de una etapa individual, si tiene lugar en monómero líquido, es la que compete con la presión de vapor del propileno líquido a la temperatura de trabajo, y es modificada por la sobrepresión del monómero o monómeros y del hidrógeno empleado como regulador del peso molecular, y posiblemente por la presión de vapor de la pequeña cantidad de diluyente inerte usado para la dosificación de la mezcla catalítica.

45 La presión de la polimerización, si ésta tiene lugar en fase líquida, puede ser aproximadamente de 5 hasta 30 atm. Los tiempos de permanencia respecto a las tres o más etapas dependen de la relación deseada entre los componentes (PP), (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>) y suelen ser de 15 minutos hasta 8 horas.

Estos procesos de polimerización se llevan a cabo generalmente en presencia de catalizadores estereoespecíficos Ziegler-Natta sobre soportes de dihalogenuros de magnesio.

45 Dichos catalizadores estereoespecíficos usados en la polimerización incluyen el producto de reacción entre:

- 1) un componente sólido, que contiene un compuesto de titanio, y un compuesto dador de electrones (dador de electrones interno) soportado sobre dihalogenuro de magnesio (preferiblemente cloruro);
- 2) un compuesto de alquil-aluminio (cocatalizador); y opcionalmente
- 3) un compuesto dador de electrones (dador de electrones externo).

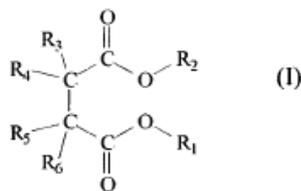
50 Dichos catalizadores tienen preferentemente la capacidad de producir polipropileno homopolímero con un índice de tacticidad superior al 90%.

55 El componente catalítico sólido (1) contiene como dador de electrones un compuesto seleccionado generalmente entre éteres, cetonas, lactonas, compuestos que llevan átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos.

60 Los catalizadores que poseen las características arriba mencionadas son bien conocidos en la literatura de patentes; son particularmente ventajosos los catalizadores descritos en las patentes US 4,399,054 y EP 45977.

Entre dichos compuestos dadores de electrones son especialmente adecuados los ésteres del ácido ftálico y del ácido succínico.

65 Los ésteres apropiados del ácido succínico están representados por la fórmula (I):



5 donde los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , iguales o distintos entre sí, son un grupo alquilo C1-C20 lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo que opcionalmente lleva heteroátomos; los radicales  $R_3$  a  $R_6$ , iguales o distintos entre sí, son hidrógeno o un grupo alquilo C1-C20 lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo que opcionalmente lleva heteroátomos, y los radicales  $R_3$  a  $R_6$  unidos al mismo átomo de carbono pueden formar conjuntamente un anillo.

10  $R_1$  y  $R_2$  son preferiblemente grupos alquilo C1-C8, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo. Se prefieren especialmente los compuestos en que  $R_1$  y  $R_2$  están escogidos entre grupos alquilo primarios y en particular entre grupos alquilo primarios ramificados. Como ejemplos adecuados de grupos  $R_1$  y  $R_2$  cabe mencionar metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Sobre todo se prefieren los grupos etilo, isobutilo y neopentilo.

15 Uno de los grupos preferidos de compuestos descritos por la fórmula (I) es aquel en que  $R_3$  a  $R_5$  son hidrógeno y  $R_6$  es un radical alquilo ramificado, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo de 3 hasta 10 átomos de carbono. Otro grupo preferido de compuestos englobados por la fórmula (I) es aquel en que al menos dos de los radicales  $R_3$  a  $R_6$  son distintos de hidrógeno y están escogidos entre grupos alquilo C1-C20 lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo que opcionalmente llevan heteroátomos. Se prefieren especialmente los compuestos en que los dos radicales distintos de hidrógeno están unidos al mismo átomo de carbono. También se prefieren en particular aquellos compuestos en que al menos dos radicales distintos de hidrógeno están unidos a átomos de carbono diferentes, es decir  $R_3$  y  $R_5$  o  $R_4$  y  $R_6$ . Otros dadores de electrones particularmente adecuados son los 1,3-diéteres, como revelan las solicitudes de patente europea EP-A-361 493 and 728769.

25 Como cocatalizadores (2) se usan preferentemente compuestos de trialquilaluminio tales como Al-trietilo, Al-triisobutilo y Al-tri-n-butilo.

30 Entre los compuestos dadores de electrones (3) utilizables como dadores externos (añadidos al compuesto de Al-alquilo) cabe citar los ésteres de ácidos aromáticos (tales como los benzoatos de alquilo), compuestos heterocíclicos (tales como la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y la 2,6-diisopropilpiperidina) y en particular los compuestos de silicona que contienen al menos un enlace Si-OR (donde R es un radical de hidrocarburo). Los 1,3-diéteres antes citados también sirven como dadores externos. En el caso de que el dador interno sea uno de dichos 1,3-diéteres puede omitirse el dador externo.

35 Los catalizadores pueden ponerse previamente en contacto con pequeñas cantidades de olefina (prepolimerización), manteniendo el catalizador en suspensión en un disolvente de hidrocarburo y polimerizando a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta los 60°C, con lo cual resulta una cantidad de polímero equivalente a 0,5 hasta 3 veces el peso del catalizador.

40 El proceso también puede tener lugar en monómero líquido y en este caso se obtiene una cantidad de polímero equivalente hasta 1000 veces el peso del catalizador.

45 Otros catalizadores utilizables en el proceso según la presente invención son los de tipo metalocénico, como los descritos en las patentes USP 5,324,800 y EP-A-0 129 368; son particularmente ventajosos los metalocenos del tipo bis-indenilo puenteado, por ejemplo los descritos en las patentes USP 5,145,819 y EP-A-0 485 823. Otra clase de catalizadores adecuados son los denominados catalizadores de geometría restringida, tal como se describen en las patentes EP-A-0 416 815 (Dow), EP-A-0 420 436 (Exxon), EP-A-0 671 404, EP-A-0 643 066 y WO 91/04257. Estos compuestos metalocénicos se pueden usar concretamente para producir los componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>).

50 La composición de la presente invención también contiene aditivos, cargas y pigmentos frecuentemente usados para los polímeros olefínicos, como, por ejemplo, agentes de nucleación, aceites diluidores, cargas minerales, pigmentos orgánicos e inorgánicos.

55 La composición poliolefínica de la presente invención se puede aplicar normalmente a la preparación de artículos de moldeo, en particular de artículos moldeados por compresión o por inyección.

La puesta en práctica y las ventajas de la presente invención se revelan a continuación en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos solo son ilustrativos y no pretenden limitar de ningún modo el ámbito permisible la misma.

Para caracterizarlas composiciones poliméricas se usan los siguientes métodos analíticos:

Índice de fluidez: ASTM-D 1238, condición L (230°C, con 2,16 kg de carga).

[ $\eta$ ] viscosidad intrínseca: determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C.

Contenido de etileno: espectroscopia I.R.

Dureza Shore D: ASTM D 2240, después de 10 segundos.

5 Módulo de flexión: ASTM D 790.

Resistencia al impacto Izod a -40°C: ASTM D 256.

Resistencia a la tracción en el límite elástico y a la rotura y alargamiento en el límite elástico y a la rotura

10 Medida según la norma ASTM D 638 con probetas del tipo IV. Estas probetas se recortan en dirección transversal de placas moldeadas por inyección cuyas dimensiones son 120 mm x 120 mm x 3,2 mm. El moldeo por inyección se efectúa a una temperatura de fusión de 230°C y a una temperatura de inyección de 215°C. Se emplea una máquina Instron a una velocidad de ensayo 50 mm/min.

#### 15 Fracciones solubles e insolubles en xileno

15 En un matraz de vidrio provisto de un refrigerante y un agitador magnético se introducen 2,5 g de polímero y 250 cm<sup>3</sup> de xileno. Se hace subir la temperatura en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La disolución transparente así obtenida se mantiene a reflujo y en agitación durante 30 minutos más. Después el matraz cerrado se mantiene en un baño de hielo y agua durante 30 minutos y luego también durante 30 minutos en un baño de agua termostatzado a 25°C. El sólido formado se filtra sobre papel de filtro rápido. En un recipiente de aluminio previamente pesado se vierten 100 cm<sup>3</sup> del líquido filtrado y se calientan sobre una placa calefactora bajo corriente de nitrógeno para eliminar el disolvente por evaporación. El recipiente se mantiene luego en una estufa a 80°C al vacío, hasta peso constante. Después se calcula el porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

25 El porcentaje en peso de polímero insoluble en xileno a temperatura ambiente se considera el índice de isotacticidad del polímero. Este valor se corresponde sustancialmente con el índice de isotacticidad determinado por extracción con n-heptano hirviendo, que constituye por definición el índice de isotacticidad del polipropileno.

#### 30 Ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo 1

35 El componente catalítico sólido empleado en la polimerización es un catalizador Ziegler-Natta altamente estereoespecífico, soportado sobre cloruro magnésico, que contiene aproximadamente un 2,2% en peso de titanio y ftalato de diisobutilo como dador interno, preparado de modo análogo al método descrito en el ejemplo 3 de la solicitud de patente europea 395083.

#### SISTEMA CATALÍTICO Y TRATAMIENTO DE PREPOLIMERIZACIÓN

40 Antes de introducirlo en los reactores de polimerización el componente catalítico sólido arriba descrito se pone en contacto a -5°C durante 5 minutos con trietil-aluminio (TEAL) y dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS), según una relación ponderal TEAL/DCPMS igual aproximadamente a 5, en tal cantidad que la relación ponderal TEAL/componente catalítico sólido sea igual a 5.

45 Luego el sistema catalítico se somete a prepolimerización, manteniéndolo suspendido en propileno líquido a 25°C durante unos 30 minutos, antes de introducirlo en el primer reactor de polimerización.

#### POLIMERIZACIÓN

50 En un primer reactor de polimerización en fase gaseosa se produce un homopolímero de propileno (componente (PP)) por aporte continuo y constante del sistema catalítico prepolimerizado, de hidrógeno (usado como regulador del peso molecular) y de propileno en estado gaseoso.

55 El copolímero de propileno producido en el primer reactor se descarga por flujo continuo y tras haber purgado los monómeros no reaccionados se introduce por flujo continuo en un segundo reactor de polimerización en fase gaseosa junto con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno, etileno y propileno en estado gaseoso.

60 El polímero procedente del segundo reactor se descarga por flujo continuo y tras haber purgado los monómeros no reaccionados se introduce por flujo continuo en un tercer reactor de polimerización en fase gaseosa junto con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno, propileno y etileno en estado gaseoso.

65 En los reactores segundo y tercero se producen por tanto copolímeros de propileno/etileno (componentes (EC<sup>I</sup>) y (EC<sup>II</sup>)). Las condiciones de polimerización, la relación molar de los reactantes y la composición de los copolímeros resultantes figuran en la tabla 1.

Las partículas poliméricas que salen del tercer reactor se someten a un tratamiento con vapor para eliminar los monómeros reactivos y sustancias volátiles, y luego se secan.

# ES 2 360 688 T3

Las partículas poliméricas se mezclan con estabilizantes usuales en una extrusora de doble husillo Berstorff ZE 25 (relación longitud/diámetro de los husillos: 33) y se extruyen bajo atmósfera de nitrógeno en las siguientes condiciones:

|   |                              |              |
|---|------------------------------|--------------|
| 5 | velocidad de rotación:       | 250 rpm      |
|   | rendimiento de la extrusora: | 6-20 kg/hora |
|   | temperatura de fusión:       | 200-250°C    |

10 La composición del polímero del ejemplo 2 se obtiene añadiendo además en dicha etapa de extrusión 8,8% en peso de un homopolímero de propileno que tiene un valor MFR de 50 g/10 min. y un valor del índice de isotacticidad de 98,5%.

15 Así la composición resultante contiene 43,5% en peso de (PP), 20,7% en peso de EC<sup>I</sup>, dando un total de 64,2% en peso de (A), y 35,8% en peso de EC<sup>II</sup>, siendo EC<sup>I</sup> y EC<sup>II</sup> los mismos que en la composición del ejemplo 1 y (PP) la suma del componente (PP) del ejemplo 1 y de dicho homopolímero de propileno agregado adicionalmente en la etapa de extrusión. Los valores de  $[\eta]$  y  $[\eta]^{tot}$  esperados para la composición del ejemplo 2 son básicamente los mismos de la composición del ejemplo 1.

20 Las características relativas a las composiciones poliméricas indicadas en la tabla 2 se han obtenido a partir de mediciones efectuadas con el polímero extruido. Con fines comparativos la tabla 2 indica las propiedades de una composición poliolefínica (ejemplo comparativo 1C) preparada por polimerización secuencial, que lleva (en peso):

- A) 44% de un homopolímero de propileno con un índice de isotacticidad del 97%;
- B) 66% de un copolímero de propileno-etileno que contiene 50% de etileno.

25

Tabla 1

| Ejemplo nº  |           |       |
|---|-----------|-------|
| 1 <sup>er</sup> reactor   |           |       |
| Temperatura   | °C        | 70    |
| Presión   | barg      | 18    |
| H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> -  | mol.      | 0,09  |
| Parte   | % en peso | 38,5  |
| MFR   | g/10 min. | 50,8  |
| Soluble en xileno   | % en peso | 1,6   |
| 2 <sup>o</sup> reactor (componente EC <sup>I</sup> )  |           |       |
| Temperatura   | °C        | 65    |
| Presión   | barg      | 18    |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -  | mol.      | 0,01  |
| C <sub>2</sub> -/(C <sub>2</sub> - + C <sub>3</sub> -)  | mol.      | 0,14  |
| Parte   | % en peso | 22,5  |
| Contenido de C <sub>2</sub> - (copolímero)  | % en peso | 26    |
| V.I.S.X. ( $[\eta]$ )   | dl/g      | 5,18  |
| 3 <sup>er</sup> reactor (componente EC <sup>II</sup> )  |           |       |
| Temperatura   | °C        | 65    |
| Presión   | barg      | 18    |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -  | mol.      | 0,06  |
| C <sub>2</sub> -/(C <sub>2</sub> - + C <sub>3</sub> -)  | mol.      | 0,316 |
| Parte   | % en peso | 39    |
| Contenido de C <sub>2</sub> - (copolímero)  | % en peso | 50    |
| Notas: C <sub>3</sub> - = propileno; C <sub>2</sub> - = etileno; parte = cantidad de polímero producida en el reactor correspondiente; contenido de C <sub>2</sub> - (copolímero) = contenido de etileno respecto al copolímero preparado en el reactor correspondiente; V.I.S.X. = viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno. |           |       |

Tabla 2

| Ejemplo nº                    |           | 1    | 2    | 1C  |
|-------------------------------|-----------|------|------|-----|
| MFR L                         | g/10 min. | 0,4  | 0,5  | 2,7 |
| Soluble en xileno             | % en peso | 53,9 | -    | 47  |
| Contenido de C <sub>2</sub> - | % en peso | 25,2 | 23,2 | 27  |
| V.I.S.X. ( $[\eta]^{tot}$ )   | dl/g      | 4,3  | -    | -   |
| Shore D                       |           | 36   | 41   | -   |
| Módulo de flexión             | MPa       | 230  | 320  | 420 |
| Izod -40°C                    | J/m       | S.R. | S.R. | 896 |
| Resistencia a la tracción en  | MPa       | 7,2  | 8,3  | 7,8 |

## ES 2 360 688 T3

|  |     |      |      |     |
|--|-----|------|------|-----|
| el límite elástico DT                                |     |      |      |     |
| Alargamiento en el límite elástico DT                | %   | 39,2 | 24   | -   |
| Resistencia a la rotura por tracción DT              | MPa | 17,2 | 18,7 | 10  |
| Alargamiento a la rotura DT                          | %   | 815  | 825  | 400 |
| Notas: S.R = sin rotura; DT = dirección transversal. |     |      |      |     |

## REIVINDICACIONES

## 1. Composición poliolefínica que comprende, en porcentaje en peso:

- 5           A) 50-75% de una mezcla de polímeros (PP) y (EC<sup>I</sup>), donde (PP) está escogido del grupo formado por:
- (i) homopolímeros de propileno;
- (ii) copolímeros de propileno con uno o más comonómeros escogidos entre etileno y alfa-olefinas  
 10           CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es un radical alquilo de 2-8 carbonos, de modo que los copolímeros contienen  
           del 1 al 8% de comonómero(s);
- (iii) combinaciones de dichos homopolímeros (i) y los copolímeros (ii);  
 (EC<sup>I</sup>) es un copolímero de etileno y propileno o alfa-olefina(s) CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es un radical alquilo  
 de 2-8 carbonos, o un copolímero de etileno, propileno y dicha(s) alfa-olefina(s) CH<sub>2</sub>=CHR,  
 15           opcionalmente con pequeñas proporciones de un dieno, de modo que dicho copolímero (EC<sup>I</sup>) contiene  
           del 20 al 35% de etileno, y
- B) 25-50% de un copolímero (EC<sup>II</sup>) de etileno y propileno o alfa-olefina(s) CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es un radical  
 alquilo de 2-8 carbonos, o un copolímero de etileno, propileno y dicha(s) alfa-olefina(s) CH<sub>2</sub>=CHR,  
 20           opcionalmente con pequeñas proporciones de un dieno, de modo que dicho copolímero (EC<sup>II</sup>) contiene  
           del 40 al 60% de etileno;

en la cual el contenido del componente polimérico (EC<sup>I</sup>) es del 23 al 45% respecto al peso total de (A), y la  
 viscosidad intrínseca [ $\eta^{tot}$ ] de la fracción XS soluble en xileno a temperatura ambiente es de 3,5 dl/g o más respecto  
 al peso total de (A) + (B).

- 25           2. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, en la cual la proporción de (PP) respecto al peso total de  
 (A) + (B) es del 49% en peso o menos.
- 30           3. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, en la cual la proporción total de (ECI) y (B) respecto al  
 peso total de (A) + (B) es del 50% en peso o más.
4. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, en la cual (PP) es un homopolímero de propileno.
5. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, en la cual la relación ponderal C2II/C2I del contenido de  
 35           etileno en (ECII) al contenido de etileno en (ECI) es menor de 2,5.
6. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, que tiene una relación [ $\eta I$ ]/[ $\eta tot$ ] de la viscosidad  
 intrínseca [ $\eta I$ ] de la fracción XSA soluble en xileno a temperatura ambiente del componente (A) respecto a la  
 viscosidad intrínseca [ $\eta tot$ ], superior a 1.
- 40           7. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, que tiene una relación ponderal wECII / wAECI del peso  
 wECII de ECII respecto al peso total de (A) y (B) al peso wAECI de ECI respecto al peso total de (A), de 0,8 a  
 1,4.
- 45           8. La composición poliolefínica según la reivindicación 1, que tiene valores del módulo de flexión iguales o  
 superiores a 250 MPa.
9. Proceso de polimerización para preparar la composición poliolefínica de la reivindicación 1, que comprende al  
 menos tres etapas secuenciales, de modo que los componentes (PP), (ECI) y (ECII) se preparan en etapas  
 50           subsiguientes separadas, trabajando en cada etapa, excepto en la primera, en presencia del polímero formado y  
           del catalizador usado en la etapa precedente.
10. Artículos manufacturados que llevan la composición poliolefínica de la reivindicación 1.
- 55           11. Los artículos manufacturados de la reivindicación 10 en forma de objetos moldeados por compresión o por  
 inyección.