

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 447**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08L 23/18 (2006.01)
F16L 9/127 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12797898 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2788426**

54 Título: **Composición de terpolímeros en base a propileno para tubos**

30 Prioridad:

05.12.2011 EP 11191865
06.12.2011 US 201161567427 P
17.04.2012 EP 12164355
17.04.2012 US 201261625408 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2016

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GALVAN, MONICA;
PELLEGATTI, GIAMPAOLO;
TERWYEN, HERBERT y
CAVALIERI, CLAUDIO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 563 447 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

Composición de terpolímeros en base a propileno para tubos.

5 La presente invención se refiere a una composición que comprende un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno y un copolímero de propileno etileno heterofásico particularmente adecuado para la producción de tubos, en especial para tubos de diámetro pequeño.

10 Los terpolímeros de propileno/etileno/1-hexeno ya se conocen en la técnica para la producción de tubos. Por ejemplo, el documento WO2006/002778 se refiere a un sistema de tubos que comprende un terpolímero de propileno/etileno y alfa olefina en donde el contenido de etileno es de 0 a 9% en moles, preferiblemente de 1 a 7% en moles y el contenido de 1-hexeno varía de 0,2 a 5%p.

15 Cuando se necesitan tubos de diámetro pequeño, es importante tener un espesor de pared del tubo limitado. Esto permite obtener tubos que contienen menos material y, sobre todo, mejorar la eficiencia del tubo en términos de alimentación debido al diámetro interno más grande. Sin embargo cuando el espesor de pared se vuelve pequeño, el tubo podría volverse quebradizo y, por lo tanto, es necesario usar un material que tenga una alta resistencia al impacto, en especial a baja temperatura.

20 El solicitante encontró que es posible seleccionar de estos rangos una composición que tenga propiedades mejoradas, en particular propiedades de impacto mejoradas, para utilizarse en tubos de diámetro pequeño.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es una composición de poliolefina que comprende:

25 A) de 85,0%p a 99,5%p; preferiblemente 90,0%p a 99,5%p, más preferiblemente de 99,5%p a 93,0%p; incluso más preferiblemente de 96,5%p a 94,0%p de un terpolímero que contiene propileno, etileno y 1-hexeno en donde:

(i) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía de 1%p a 5%p;

30 (ii) el contenido de unidades derivadas de etileno está comprendido entre 0,5%p y 10%p

(iii) la temperatura de fusión varía de 130°C a 145°C;

35 B) de 0,5%p a 15%p; preferiblemente de 0,5%p a 10,0%p; más preferiblemente de 0,5%p a 7,0%p; incluso más preferiblemente de 3,5%p a 4%p de una composición de copolímero de propileno etileno que comprende:

40 b1) de 12%p a 52%p; preferiblemente de 15%p a 43%p; más preferiblemente de 20%p a 33%p de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 0,1%p a 4,5%p; y que tiene un contenido soluble en xileno medido a 25°C más bajo que 10%p; preferiblemente más bajo que 8%p; más preferiblemente más bajo que 7%p;

b2) de 48%p a 88%p, preferiblemente de 57%p a 85%p; más preferiblemente de 67%p a 80%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 15%p a 42%p;

45 en donde la composición de poliolefina resultante tiene una tasa de flujo de fusión (230°C/5 kg. ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 4,0 g/10 min; preferiblemente de 0,4 g/10 min a 3,0 g/10 min; más preferiblemente de 0,5 g/10 min a 2 g/10 min; siendo la suma A+B igual a 100 y la suma b1+b2 igual a 100.

Preferiblemente el componente A) presenta una o más de estas características:

50 (i) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía de 1,0%p a 4,5%p; preferiblemente de 1,1%p a 4,1%p; más preferiblemente de 1,5%p a 3,5%p; incluso más preferiblemente de 1,6%p a 3,1%p; incluso más preferiblemente de 1,8%p a 2,6%p; tal como 1,8-2,4%p;

55 (ii) el contenido de unidades derivadas de etileno es mayor que 1,4%p, preferiblemente mayor que 1,5%p, incluso más preferiblemente mayor que 1,6%p y cumple con la siguiente relación (1):

$$C2 < C6 - 0,2 \quad (1)$$

60 en donde C2 es el contenido de unidades derivadas de etileno en %p y C6 es el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en %p; preferiblemente la relación (1) es $C2 < C6 - 0,3$; más preferiblemente $C2 < C6 - 0,5$;

(iii) la tasa de flujo de fusión (MFR) (ISO 1133 230°C, 5 kg) varía de 0,1 a 3,9 g/10 min; preferiblemente de 0,5 a 1,9 g/10 min;

65 (iv) la temperatura de fusión varía de 130°C a 138°C; preferiblemente de 132°C a 136°C.

Los terpolímeros del componente A) tienen una estereorregularidad de tipo isotáctico de las secuencias propilénicas, lo cual es claro por el bajo valor de extraíbles de xileno que es más bajo que 10%p: preferiblemente más bajo que 8%p; más preferiblemente más bajo que 7%p.

- 5 Preferiblemente el terpolímero del componente A) tiene un índice de polidispersidad (IP) que varía de 2,0 a 7,0, preferiblemente de 3,0 a 6,5, más preferiblemente de 3,5 a 6,0.

La temperatura de cristalización preferiblemente varía de 70°C a 100°C, preferiblemente de 80°C a 97°C; más preferiblemente de 85°C a 97°C.

- 10 En el componente B), el componente b1) es preferiblemente un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 1,1%p a 4,2%p; más preferiblemente de 2,3%p a 3,9%p.

- 15 En el componente B), el componente b2) es preferiblemente un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 18%p a 38%p; preferiblemente de 21%p a 34%p, más preferiblemente de 23%p a 31%p; teniendo dicho copolímero una viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25°C que varía de 2,0 dl/g a 5,0 dl/g; preferiblemente de 2,5 dl/g a 4,5 dl/g.

- 20 Con el terpolímero de la presente invención es posible obtener tubos, en particular tubos de diámetro pequeño, que tienen un espesor de pared particularmente pequeño adecuado para utilizar incluso bajo presión, arrojando dichos tubos resultados de 0 tubos rotos cada 10 en la prueba de impacto a -5°C. (ISO 9854).

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un tubo que comprende el terpolímero de la presente invención.

- 25 El término "tubo", tal como se utiliza en la presente, también incluye los accesorios, válvulas y todas las partes de los tubos que son comúnmente necesarias para, por ejemplo, un sistema de tubería de agua caliente. También se incluyen dentro de la definición tubos mono y multicapa donde, por ejemplo, una o más de las capas es una capa de metal y que pueden incluir una capa adhesiva.

- 30 Dichos artículos pueden fabricarse a través de una variedad de procesos industriales bien conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, moldeado, extrusión y similares.

En otra realización de la invención, la composición de la presente invención comprende, además, un agente de carga inorgánico en una cantidad que varía de 0,5 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha composición. Ejemplos típicos de dichos agentes de carga son carbonato de calcio, sulfato de bario, dióxido de titanio y talco. Se prefieren el talco y el carbonato de calcio. Varios agentes de carga también pueden tener un efecto nucleante, tal como el talco, que es también un agente nucleante. La cantidad de a agente nucleante es típicamente de 0,2 a 5%p con respecto a la cantidad de polímero.

- 40 La composición de la invención también es adecuada para proporcionar tubos con paredes de cualquier configuración que no sean de superficie interior o exterior lisa. Ejemplos son tubos con una pared de tubo tipo sándwich, tubos con una construcción de pared hueca con cavidades que se extienden longitudinalmente, tubos con una construcción de pared hueca con cavidades en espiral, tubos con una superficie interior lisa y una superficie exterior compacta o hueca, con forma de espiral o acanalada anularmente, independientemente de la configuración de los extremos del tubo respectivos.

Los artículos, tubos de presión y accesorios relacionados de acuerdo con la presente invención se producen en una manera conocida en sí misma, por ejemplo, mediante (co-)extrusión o moldeado.

- 50 La extrusión de los artículos puede llevarse a cabo con distintos tipos de extrusores para poliolefina, por ejemplo, extrusores de uno o dos tornillos.

Una realización adicional de la presente invención es un proceso en donde dicha composición se moldea para obtener dichos artículos.

- 55 Cuando los tubos son multicapa, al menos una capa está hecha del terpolímero descrito anteriormente. La o las capas adicionales están hechas preferiblemente de un polímero amorfo o cristalino (tal como un homopolímero y co- terpolímero) de olefinas $R-CH=CH_2$, donde R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1-C_6 . Particularmente preferidos son los siguientes polímeros:

- 60 1) homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;

2) co- y terpolímeros de propileno aleatorios con etileno y/o α -olefina C_4-C_8 , tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, en donde el contenido total de comonomero varía de 0,05% a 20% en peso, o una mezcla de dichos polímeros con homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;

65

3) mezclas de polímeros heterofásicos que comprenden (a) un homopolímero de propileno y/o uno de los co- y terpolímeros del numeral (2) y un resto elastomérico (b) que comprende co- y terpolímeros de etileno con propileno y/o una α -olefina C_4 - C_8 , conteniendo opcionalmente cantidades menores de un dieno, igual que el divulgado para el polímero (2)(a); y

4) polímeros amorfos tales como polímeros fluorados, difluoruro de polivinilo (PVDF) por ejemplo.

En los tubos multicapa, las capas del tubo pueden tener el mismo espesor o uno diferente.

La composición de la presente invención puede prepararse mezclando los distintos componentes A), b1) y b2) o preparando el componente A) y mezclando este componente con el componente B) preparado en un proceso de polimerización simple mediante pasos de polimerización secuenciales.

La polimerización de A) y B) puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores Ziegler-Natta. Un componente esencial de dichos catalizadores es un componente de catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno y un compuesto donador de electrones, ambos soportados en un haluro de magnesio en forma activa. Otro componente esencial (co-catalizador) es un compuesto de organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio alquilo.

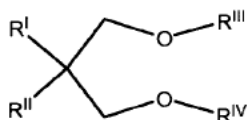
Opcionalmente se agrega un donador externo.

Los catalizadores usados generalmente en el proceso de la invención son capaces de producir polipropileno con un valor de insolubilidad en xileno a temperatura ambiente mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%.

Los catalizadores que tienen las características mencionadas anteriormente son bien conocidos en la bibliografía de patentes; particularmente ventajosos son los catalizadores descritos en la Pat. de los EE.UU. No. 4.399.054 y la patente europea 45977. Otros ejemplos pueden encontrarse en la Pat. de los EE.UU. No. 4.472.524.

Los componentes de catalizadores sólidos utilizados en dichos catalizadores comprenden, como donadores de electrones (donadores internos), compuestos seleccionados del grupo que consiste en éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S, y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos.

Compuestos donadores de electrones particularmente adecuados son ésteres de ácido ftálico y 1,3-diéteres de fórmula:



en donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1 - C_{18} , cicloalquilo C_3 - C_{18} o arilo C_7 - C_{18} ; R^{III} y R^{IV} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C_1 - C_4 ; o son los 1,3-diéteres en los que el átomo de carbono en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica compuesta por 5, 6 o 7 átomos de carbono, o por 5-n o 6-n' átomos de carbono, y respectivamente n átomos de nitrógeno y n' heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S y Si, donde n es 1 o 2 y n' es 1, 2 o 3, conteniendo dicha estructura dos o tres insaturaciones (estructura ciclopoliénica), y estando opcionalmente condensada con otras estructuras cíclicas, o sustituida por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados; radicales cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo y halógenos, o estando condensada con otras estructuras cíclicas y sustituida por uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente que también pueden estar unidos a las estructuras cíclicas condensadas; uno o más de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquilarilo mencionados anteriormente y conteniendo opcionalmente las estructuras cíclicas condensadas uno o más heteroátomos como sustitutos para los átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

Éteres de este tipo se describen en las solicitudes de patente europeas publicadas 361493 y 728769.

Ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.

Otros compuestos donadores de electrones adecuados son ésteres de ácido ftálico, tales como diisobutilo, dioctilo, difenilo y ftalato de bencilbutilo.

La preparación del componente de catalizador mencionado anteriormente se lleva a cabo de acuerdo con distintos métodos.

Por ejemplo, un aducto de $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ (en particular en forma de partículas esféricas) en donde n es generalmente de 1 a 3 y ROH es etanol, butanol o isobutanol, se hace reaccionar con un exceso de TiCl_4 que contiene el compuesto donador de electrones. La temperatura de reacción es generalmente de 80 a 120°C. Luego, el sólido se aísla y se hace reaccionar una vez más con TiCl_4 , en presencia o ausencia del compuesto donador de electrones, luego de lo cual se separa y lava con alícuotas de un hidrocarburo hasta que todos los iones de cloro hayan desaparecido.

En el componente de catalizador sólido, el compuesto de titanio, expresado como Ti, está presente generalmente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso. La cantidad de compuesto donador de electrones que permanece fijo en el componente de catalizador sólido es generalmente de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio.

Los compuestos de titanio, que pueden usarse para la preparación del componente de catalizador sólido, son los haluros y los alcoholatos de halógeno de titanio. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

Las reacciones descritas anteriormente resultan en la formación de un haluro de magnesio en forma activa. Se conocen en la bibliografía otras reacciones que provocan la formación de haluro de magnesio en forma activa a partir de compuestos de magnesio distintos de haluros, tales como carboxilatos de magnesio.

Los compuestos de Al-alquilo usados como co-catalizadores comprenden los Al-trialquilos, tales como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo, y compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos de Al unidos entre sí mediante átomos de O o N, o grupos SO_4 o SO_3 .

El compuesto de Al-alquilo se usa generalmente en una cantidad tal que la relación Al/Ti es de 1 a 1000.

Los compuestos donadores de electrones que pueden usarse como donadores externos incluyen ésteres de ácidos aromáticos tales como benzoatos de alquilo y en particular compuestos de sílice que contienen al menos un enlace Si-OR, donde R es un radical hidrocarburo.

Ejemplos de compuestos de sílice son $(\text{terc-butil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{ciclohexil})(\text{metil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y $(\text{fenil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y $(1,1,2\text{-trimetilpropil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

Los 1,3-diéteres que tienen las fórmulas descritas anteriormente también pueden usarse de forma ventajosa. Si el donador interno es uno de estos diéteres, los donadores externos pueden omitirse.

En particular, aun si muchas otras combinaciones de los componentes de catalizadores previamente indicados pueden permitir obtener composiciones de acuerdo con la presente invención, los componentes A9 y B) se preparan preferiblemente usando catalizadores que contienen un ftalato como donador interno y $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ como donador externo, o dichos 1,3-diéteres como donadores internos.

El componente A) se produce con un proceso de polimerización ilustrado en la solicitud EP 1 012 195.

En detalle, dicho proceso comprende alimentar los monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto polimérico de dichas zonas de polimerización. En dicho proceso, las crecientes partículas poliméricas fluyen hacia arriba a través de una (primera) de dichas zonas de polimerización (subida) en condiciones de fluidización rápidas, abandonan dicha subida e ingresan en otra (segunda) zona de polimerización (bajada) a través de la cual fluyen hacia abajo en forma densificada bajo la acción de la gravedad, abandonan dicha bajada y son reintroducidas en la subida, estableciendo así una circulación de polímero entre la subida y la bajada.

En la bajada se alcanzan altos valores de densidad del sólido, que se acercan a la densidad aparente del polímero. Por lo tanto, puede obtenerse un beneficio positivo en la presión a lo largo de la dirección del flujo, por lo que se vuelve posible reintroducir el polímero en la subida sin la ayuda de medios mecánicos especiales. De esta forma, se establece una circulación "en bucle" que es definida por el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de cabeza introducida en el sistema.

Generalmente, la condición de fluidización rápida en la subida se establece alimentando una mezcla de gas que comprende los monómeros relevantes a dicha subida. Es preferible que la alimentación de la mezcla de gas se lleve a cabo debajo del punto de reintroducción del polímero en dicha subida mediante el uso, cuando sea apropiado, de un medio distribuidor de gas. La velocidad de transporte del gas en la subida es mayor que la velocidad de transporte en las condiciones de funcionamiento, preferiblemente de 2 a 15 m/s.

Generalmente, el polímero y la mezcla gaseosa que salen de la subida se envían a una zona de separación de sólidos/gas. La separación de sólidos/gas puede llevarse a cabo usando medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero ingresa a la bajada. La mezcla gaseosa que sale de la zona de separación se comprime, enfría y transfiere, si corresponde con la adición de monómeros de recarga y/o reguladores del peso molecular, a la subida. La transferencia puede llevarse a cabo mediante una línea de reciclado para la mezcla gaseosa.

El control del polímero circulante entre las dos zonas de polimerización puede llevarse a cabo midiendo la cantidad de polímero que sale de la bajada usando medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, tales como válvulas mecánicas.

- 5 Los parámetros de funcionamiento, tales como la temperatura, son los normales en el proceso de polimerización de olefinas, por ejemplo entre 50 y 120°C.

Esta primera etapa del proceso puede llevarse a cabo a presiones de funcionamiento de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 a 6 MPa.

- 10 De forma ventajosa, uno o más gases inertes se mantienen en las zonas de polimerización en cantidades tales que la suma de la presión parcial de los gases inertes es preferiblemente entre 5 y 80% de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser nitrógeno o propano, por ejemplo.

- 15 Los distintos catalizadores se alimentan en la subida en cualquier punto de dicha subida. Sin embargo, también pueden alimentarse en cualquier punto de la bajada. El catalizador puede estar en cualquier estado físico. Por lo tanto, pueden usarse catalizadores en estado sólido o líquido.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención sin fines limitativos.

20

Ejemplos

Métodos de caracterización

- 25 Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Se determinan mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Peso 6 ± 1 mg, se calienta hasta $220 \pm 1^\circ\text{C}$ a una tasa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantiene a $220 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 minutos en corriente de nitrógeno y se enfría luego a una tasa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, manteniéndose a esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego, la muestra se fusiona nuevamente a una tasa de aumento de la temperatura de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $220^\circ\text{C} \pm 1$. Se registra el barrido de fusión, se obtiene un termograma y, a partir de esto, se leen las temperaturas de fusión y temperaturas de cristalización.

30

Tasa de flujo de fusión: Determinada de acuerdo con el método ISO 1133 (230°C , 5 kg).

Solubilidad en xileno: Determinada de la siguiente manera.

35

Se introducen 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se eleva en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara así obtenida luego se mantiene a reflujo y se agita durante otros 30 minutos. El matraz cerrado luego se mantiene durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido así formado se filtra en papel filtrante rápido. Se vierten 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente luego se mantiene en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Luego se calcula el porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

40

45

Contenido de 1-hexeno y etileno: Se determina mediante espectroscopía de ^{13}C -NMR en terpolímeros: análisis de NMR. Los espectros de ^{13}C NMR se adquieren en un espectrómetro AV-600 funcionando a 150,91 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120°C . El pico del propileno CH se utilizó como referencia interna a 28,83. El espectro de ^{13}C NMR se adquiere usando los siguientes parámetros:

50

Ancho espectral (SW) 60 ppm

Centro del espectro (O1) 30 ppm

55

Secuencia de desacoplamiento WALTZ 65_64pl

Programa de pulso ⁽¹⁾ ZGPG

Longitud de pulso (P1) ⁽²⁾ para 90°

60

Número total de puntos (TD) 32K

Retardo de relajación ⁽²⁾ 15 s

65

Número de transitorios ⁽³⁾ 1500

La cantidad total de 1-hexeno y etileno como porcentaje molar se calcula a partir de diad usando las siguientes relaciones:

$$[P]=PP+0,5PH+0,5PE$$

$$[H]=HH+0,5PH$$

$$[E]=EE+0,5PE$$

- 10 Las asignaciones del espectro de ^{13}C NMR de copolímeros de propileno/1-hexeno/etileno se han calculado de acuerdo con la siguiente tabla:

Área	Desplazamiento químico	Asignaciones	Secuencia
1	46,93-46,00	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	44,50-43,82	$S_{\alpha\alpha}$	PH
3	41,34-4,23	$S_{\alpha\alpha}$	HH
4	38,00-37,40	$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}$	PE
5	35,70-35,0	$4B_4$	H
6	35,00-34,53	$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}$	HE
7	33,75 33,20	CH	H
8	33,24	$T_{\delta\delta}$	EPE
9	30,92	$T_{\beta\delta}$	PPE
10	30,76	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
11	30,35	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
12	29,95	$S_{\delta\delta}$	EEE
13	29,35	$3B_4$	H
14	28,94-28,38	CH	P
15	27,43-27,27	$S_{\beta\delta}$	XEE
16	24,67-24,53	$S_{\beta\beta}$	XEX
17	23,44-23,35	$2B_4$	H
18	21,80-19,90	CH_3	P
19	14,22	CH_3	H

Elongación en el rendimiento: medida de acuerdo con ISO 527.

Elongación en la ruptura: Medida de acuerdo con ISO 527.

Tensión en la ruptura: medida de acuerdo con ISO 527.

Prueba de impacto: ISO 9854.

Muestras para el análisis mecánico

Las muestras se obtuvieron de acuerdo con ISO 294-2.

Módulo de flexión

Determinado de acuerdo con ISO 178.

Módulo de tensión

Determinado de acuerdo con ISO 527.

Preparación del componente A)

Se preparan copolímeros mediante polimerización de propileno, etileno y hexeno-1 en presencia de un catalizador en condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización tal como se describe en EP 1 012 195.

El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, subida y bajada. Se establecen condiciones de fluidización rápida en la subida mediante reciclaje de gas del separador de gas-sólidos. En los ejemplos 1-5 no se utilizó alimentación de barrera.

El catalizador empleado comprende un componente de catalizador preparado de forma análoga al ejemplo 5 de EP-A-728 769 pero usando $\text{MgCl}_2 \cdot 1,7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesférico en lugar de $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Dicho componente de catalizador se usa con dicitlopentil dimetoxi silano (DCPMS) como donador externo y con trietilaluminio (TEA).

- 5 Las partículas poliméricas que salen del reactor se someten a un tratamiento con corriente para remover los monómeros reactivos y las sustancias volátiles y luego se secan. Las condiciones de funcionamiento y las características principales de los polímeros producidos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1.

10

COMPONENTE		A)
TEA/componente de catalizador sólido, g/g		4
TEA/DCPMS, g/g		4
$\text{C}_6/(\text{C}_3 + \text{C}_6)$, mol/mol	Subida	0,03
$\text{C}_6/(\text{C}_3 + \text{C}_6)$, mol/mol	Bajada	0,038
$\text{C}_2/(\text{C}_3 + \text{C}_2)$, mol/mol	Subida	0,023
$\text{C}_2/(\text{C}_3 + \text{C}_2)$, mol/mol	Bajada	0,0035

C2 etileno; C3 propileno; C6 1-hexeno

Las propiedades del material obtenido se indican en la tabla 2:

15

Tabla 2

		Ej 1
MFR 5 Kg/230°C.	g/10 min	1,03
C6-NMR	%	2,6
C2-NMR	%	1,7
X.S.	%	6,6
Caracterización ISO		
Módulo de flexión 24 h	MPa	830
Módulo de tensión 24 h	MPa	750
IZOD 0°C 24 h	kJ/m2	8
Tensión en el rendimiento	%	26
Elongación en la ruptura	kJ/m2	360
Tm	°C	136
Tc	°C	93

Componente B)

- 20 Los Componentes B) son dos polímeros heterofásicos (B1 y B2) obtenidos mediante polimerización en fase gaseosa secuencial. Las características de los dos polímeros se indican en la tabla 3.

Tabla 3

Componente		B1	B2
Componente b1			
División	%p	24	32
C2	%p	0	3,2
Solubles en xileno a 25°C	%p	<3	<6,5
Componente b2			
División	%p	76	68
C2	%p	28,0	27,0
viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25°C	%p	4,2	3,2

25

*C2= unidades derivadas de etileno

Los componentes A y B se mezclaron juntos en distintos porcentajes y se analizaron las mezclas resultantes. Los resultados se indican en la tabla 4.

30

Tabla 4

mezcla		1	2	3	4	5	6	C1
Componente		B1	B1	B1	B2	B2	B2	
División*	%p	1	3	5	1	3	5	
MFR	g/10 min	0,64	0,68	0,66	0,6	0,63	0,64	0,74
Tensión en la ruptura	%	34,1	33,9	33,4	34,1	35	34,8	34,7
Elongación en la ruptura	%	394	391	365	394	385	375	400
Punto de fusión	°C	135,4	135,5	136,1	136,1	135,9	135,8	137,5
Módulo de flexión	MPa	920	890	870	940	900	870	910
IZOD	kJ/m2	7,9	8,6	11,4	7,5	12,9	13,6	7,6

*La cantidad remanente es el componente A

5 C1 es el ejemplo comparativo. Las características se indican en la tabla 5.

Las mezclas 3 y 6 se extrudaron para producir tubos con un diámetro externo de 22 mm y un espesor de pared de 2,8 mm y se evaluaron en una prueba de impacto a -5°C. Los resultados fueron 0 de 10 rotos. La mezcla del ejemplo comparativo C1 se extrudó para producir tubos con un diámetro externo de 22 mm y un espesor de pared de 2,8 mm y se evaluaron en una prueba de impacto a -5°C. Los resultados fueron 10 de 10 rotos.

Ejemplo comparativo C1

15 El ejemplo comparativo C1 es una mezcla de un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno y un copolímero de propileno/etileno. Las características del componente y la mezcla se indican en la tabla 5.

Tabla 5

C1		Terpolímero	Copolímero
Solubles en xileno a 25°C.	%	<5,0	5,5
Viscosidad intrínseca	dl/g	nm	3
Contenido de 1 hexeno	%p	2,6	-
Contenido de etileno	%p	1	10
MFR 230°C-5 Kg	g/10 min	1	1
División		90	10

Nm = no medido

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina que comprende:
 - 5 A) de 85,0%p a 99,5%p; un terpolímero que contiene propileno, etileno y 1-hexeno en donde:
 - (i) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía de 1,0%p a 5,0%p;
 - (ii) el contenido de unidades derivadas de etileno está comprendido entre 0,5%p y 10,0%p;
 - 10 (iii) la temperatura de fusión varía de 130°C a 145°C;
 - B) de 0,5%p a 15,0%p de una composición de copolímero de propileno y etileno que comprende:
 - 15 b1) de 12%p a 52%p de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 0,1%p a 4,5%p y que tiene un contenido soluble en xileno medido a 25°C más bajo que 10%p;
 - 20 b2) de 48%p a 88%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 15,0%p a 42,0%p;
- 25 2. La composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente A) varía de 90,0%p a 99,5%p y el componente B) varía de 0,5%p a 10,0%p.
- 30 3. La composición de poliolefina de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en el componente A) varía de 1,0%p a 4,5%p y el contenido de unidades derivadas de etileno es mayor que 1,5%p y cumple con la siguiente relación (1):
$$C2 < C6 - 0,2 \quad (1)$$
 - 35 en donde C2 es el contenido de unidades derivadas de etileno en %p y C6 es el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en %p.
- 40 4. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el componente b2) es un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 18%p a 38%p, teniendo dicho copolímero una viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25°C que varía de 2,0 dl/g a 5,0 dl/g.
5. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la tasa de flujo de fusión (MFR) (ISO 1133 230°C, 2,16 kg) varía de 0,4 a 13 g/10 min.
- 45 6. Sistemas de tubos y láminas que comprenden una composición de poliolefina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5.
7. Tubos y láminas mono- o multicapa en donde al menos una capa comprende la composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2.