

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 660**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2010 PCT/US2010/026205**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10104739**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2010 E 10751204 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2406298**

54 Título: **Copolímero en bloque aleatorio supertransparente de alta resistencia al impacto**

30 Prioridad:

11.03.2009 US 381382

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

12.04.2017

73 Titular/es:

**LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH
(100.0%)
Gottlieb-Daimler-Str. 8
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**PEZZUTTI, JOSE;
BENITO, ALBERTO;
CASSANO, GUILLERMO;
ROTH, LEANDRO;
SCHOENE, WERNER;
SIEBERT, HARTMUT;
WINTER, ANDREAS;
DIMESKA, ANITA y
GALIATSATOS, VASSILIOS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 608 660 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 en bloque aleatorio supertransparente de alta resistencia al impacto

Antecedentes**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de copolímeros en bloque aleatorio transparentes y de alto impacto para su uso en artículos moldeados y extruidos.

Antecedentes de la Técnica

10 Se ha desarrollado una variedad de composiciones termoplásticas transparentes, algunas de las cuales se han descrito en la literatura de patentes y/o introducido en el mercado. Cada una de estas composiciones tiene un determinado nivel de transparencia, a menudo caracterizado en términos de "turbidez", que se determina según reconocidos procesos de prueba. Las deficiencias de esas composiciones incluyen valores de turbidez insatisfactoriamente altos (baja transparencia), pobre capacidad de procesamiento y pobres propiedades mecánicas, incluyendo dureza indebida, baja flexibilidad, etc. Por ejemplo, composiciones de elastómeros termoplásticos propuestas previamente con transparencia y flexibilidad tales como compuestos a base de copolímeros de impacto de estireno-etileno-butadieno-estireno, mezclas de termoplásticos vulcanizados (TPV, por sus siglas en inglés) o mezclas de olefinas termoplásticas (TPO, por sus siglas en inglés) muestran niveles de transparencia y de plasticidad que todavía son insatisfactorias en algunas aplicaciones.

20 El Documento de Patente Europea de Número EP 1.428.853 describe una composición de polímero de polipropileno que incluye un copolímero aleatorio de propileno-alfa-olefina, siendo la alfa-olefina etileno y una o más de alfa-olefinas de C₄-C₁₀. El polímero incluye una fase matriz que contiene 2-12% en moles de etileno y una fase de caucho que contiene 25-65% en moles de etileno.

El Documento de Patente Europea de Número EP 1.354.901 describe una composición de polipropileno heterofásico con un MFR (por sus siglas en inglés) mayor de 100 g/10 min.

25 El Documento de Patente de Número WO 03/106.553 describe copolímeros de polipropileno de alto impacto con matriz y caucho presentes en fases separadas.

El Documento de Patente de Número WO 03/046.021 describe una composición de polímero de polipropileno con un MFR de 3 a 30 g/10 min. El polímero incluye 50-90% de uno o más copolímeros de propileno con una fracción insoluble en xileno de no menos del 85% y 10-50% de un copolímero de propileno que contiene 8%-40% de etileno y, opcionalmente, 1-10% en peso de una alfa-olefina de C₄-C₈.

30 En los Documentos de Patente Europea de Números EP 1.206.499, EP 373.660, EP 814.127, EP 860.457 y EP 1.162.213 se describen otras composiciones de copolímero en bloque aleatorio.

35 En los Documentos de Patente de Números WO 2008/059.969 A1 y en el Documento de Patente Europea de Número EP 2.072.545 se describe un polímero de propileno que comprende un componente (A) que se convierte en insoluble en p-xileno a 25°C y un componente (B), que se puede disolver en p-xileno a 25°C, en donde (i) el peso molecular promedio en peso (Mw) medido por GPC (por sus siglas en inglés) es de 100.000 a 1.000.000, (ii) el contenido de un componente insoluble en p-xileno caliente es 0,3% en peso o menos, y (iii) el grado de endurecimiento por deformación determinado por la medición de la viscosidad elongacional es 2,0 o mayor.

40 El Documento de Patente de Japón de Número JP 2005 132.979 A describe un copolímero en bloque aleatorio de propileno-etileno obtenido al llevar a cabo una polimerización sucesiva con un catalizador a base de metaloceno. El copolímero en bloques del Documento de Patente de Japón de Número JP 2005 132.979 A está compuesto de (A) un componente de copolímero cristalino en el que una curva de elución en el método de fraccionamiento y elución por aumento de temperatura muestra un pico T(A) en el lado de la alta temperatura entre 65°C y 88°C y (B) un componente de copolímero amorfo o de baja cristalinidad en el que la curva de elución muestra o no muestra un pico T(B) en el lado de la baja temperatura a <=40°C. En el copolímero en bloques, la cantidad integrada del componente que se eluye cuando se eleva la temperatura a una temperatura T(C) que es un punto intermedio de ambos picos es del 30-70% y la cantidad integrada del componente que se eluye a >=T(C) es del 70-30% en peso y una temperatura T(D) a la que se eluye el 99% en peso del copolímero total es <=90°C y la tan δ tiene un pico único a <=0°C en una curva tangente de pérdida de temperatura obtenida mediante medición de la viscoelasticidad sólida.

50 El Documento de Patente de Japón de Número JP 2006 188.563 A describe una composición de resina a base de polipropileno que contiene 99-70% en peso de un copolímero en bloque aleatorio de propileno-etileno como un componente (A) y 1-30% de un componente de aceite de proceso como un componente (B) y tiene un módulo de flexión de <=250 MPa, en donde el componente (A) comprende el copolímero en bloque aleatorio de propileno-etileno obtenido mediante polimerización secuencial usando un catalizador a base de metaloceno de tal modo que un componente de copolímero aleatorio de propileno-etileno con un contenido de etileno del 1-7% en peso se

5 polimeriza en una cantidad del 30-70% en peso en un primer proceso y secuencialmente un componente de copolímero aleatorio de propileno-etileno amorfo o de baja cristalinidad con un contenido de etileno mayor que el contenido de etileno obtenido en el primer proceso en 6-15% se polimeriza en una cantidad del 70-30% en peso en un segundo proceso, y satisface la condición (i) como sigue: (i) una curva de $\tan \delta$ obtenida mediante la medida de la viscoelasticidad sólida del componente (A) tiene un único pico a una temperatura de $\leq 0^\circ\text{C}$.

10 Otros han intentado hacer composiciones transparentes, pero muchas de tales composiciones son problemáticas, particularmente cuando se trata de hacer composiciones moldeadas que poseen una combinación deseable de propiedades, tales como plasticidad, flexibilidad y resistencia, al mismo tiempo que también tengan una buena capacidad de procesamiento. Por ejemplo, otros han tenido que hacer frente a deficiencias en materia de capacidad de procesamiento, particularmente para composiciones moldeadas o extruidas, donde la tendencia de un material a cristalizar rápidamente tiene enormes ventajas. Muchos materiales que tienen buenas propiedades mecánicas carecen de buenas propiedades de cristalización. Cuando se usa una composición para moldeo, es deseable que tenga una tendencia a fluir bien y por lo tanto a rellenar de forma rápida, fácil y completamente todas las áreas del molde. Si bien existe una tendencia general hacia materiales con un elevado MFR (por sus siglas en inglés) que se corresponde con una buena fluidez, un elevado MFR también se acompaña frecuentemente de una no apropiada disminución en las propiedades mecánicas; así por esa razón no es necesariamente deseable un elevado MFR. Por otra parte, muchas composiciones experimentan una correlación en sus propiedades, por ejemplo, cuando buenas propiedades mecánicas se pueden compensar por una flexibilidad reducida, por ejemplo, rigidez o dureza indebida. Por consiguiente, existe una necesidad de un material que tenga una combinación de propiedades deseables.

20 Por lo general, en el pasado, se tenía que elegir entre una baja turbidez o buenas propiedades de impacto. La técnica anterior no proporciona un material con ambas baja turbidez y buenas propiedades de impacto a la vez.

Resumen

En la presente invención se proporciona un copolímero en bloque aleatorio de alta resistencia al impacto supertransparente que comprende una combinación de

- 25 (a) 65-97% en peso, preferiblemente 75-97% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 6% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 94% en peso a 99,5% en peso derivado de propileno, con un punto de fusión de $120-159^\circ\text{C}$; y
- (b) 3-35% en peso, preferiblemente 3-25% en peso, de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 92% en peso derivado de propileno,
- 30

en donde el copolímero en bloque aleatorio se produce en al menos un reactor en cascada de dos etapas, donde el copolímero A se produce en un primer reactor de polimerización y el copolímero B se produce en un segundo reactor de polimerización.

35 El copolímero en bloque aleatorio se caracteriza por una excelente combinación de alta resistencia al impacto y baja turbidez.

Descripción detallada

40 Aparte de los ejemplos de trabajo o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de materiales, condiciones de reacción, duraciones de tiempo, propiedades cuantificadas de los materiales, y así sucesivamente, indicados en la especificación se han de entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

Se entenderá también que cualquier intervalo numérico citado en la presente invención pretende incluir todos los subintervalos dentro de ese intervalo.

45 Se entenderá además que cualquier compuesto, material o sustancia expresado o descrito de forma implícita en la especificación y/o citado en una reivindicación como perteneciente a un grupo de compuestos, materiales o sustancias relacionados estructuralmente, por su composición y/o de forma funcional incluye a los representantes individuales del grupo y a todas las combinaciones de los mismos.

50 La presente invención proporciona copolímeros en bloque aleatorio de baja turbidez (supertransparentes) para aplicaciones tales como moldeo por inyección, láminas, películas, termo-conformado, moldeo por soplado y moldeo por inyección estirado soplado (ISBM, por sus siglas en inglés) mediante la adaptación cuidadosa de los parámetros moleculares.

Tales parámetros pueden incluir:

- 1) la diferencia adecuada del índice de fluidez en estado fundido (Δ MFR, por sus siglas en inglés) entre los productos producidos en el primer reactor de polimerización (copolímero A) y en el segundo reactor de polimerización (copolímero B),
- 5 2) el contenido adecuado de etileno del copolímero A, producido en el primer reactor,
- 3) el contenido adecuado de etileno del copolímero A, producido en el segundo reactor,
- 4) el equilibrio de los contenidos de etileno de los copolímeros A y B,
- 5) el equilibrio del espaciado largo dentro de la estructura cristalina del copolímero en bloque aleatorio,
- 6) el contenido de soluble en xileno (XS, por sus siglas en inglés) del copolímero en bloque aleatorio, y
- 10 7) opcionalmente la adición de un agente clarificante en la cantidad adecuada al copolímero en bloque aleatorio.

El control y equilibrio cuidadosos de uno o más de estos parámetros tiene como resultado el crecimiento de las regiones cristalinas de un cierto tamaño y tipo, resultando un copolímero en bloque aleatorio que tiene una inesperadamente baja turbidez, que es deseable si bien anteriormente se pensaba que era imposible para los copolímeros de impacto.

Aunque no se desea estar limitado por teoría alguna, se cree que la baja turbidez es el resultado de los dominios cristalinos formados adecuadamente de menor tamaño y tipo que los encontrados en los copolímeros de impacto típicos. Este comportamiento se cree que es atribuible a la co-cristalización de cadenas del polímero de caucho dentro de las cadenas del polímero matriz. La baja turbidez también se puede atribuir a la optimización del índice de refracción entre las dos fases. Se cree que esferulitas más pequeñas y más abiertas con bordes irregulares en combinación con partículas de caucho muy pequeñas (con un diámetro de menos de aproximadamente 0,5 μ m) proporcionan un mecanismo para obtener la combinación de una baja turbidez y buenas propiedades de impacto en el copolímero en bloque aleatorio de la invención. También, el caucho compatible de bajo peso molecular (LMW, por sus siglas en inglés) tiende a migrar hacia al dominio de la matriz engrosando de ese modo la lamela amorfa (La) y adelgazando la lamela cristalina (Lc).

En la presente invención se proporciona con más detalle un copolímero en bloque aleatorio de la invención que comprende una combinación de:

(a) 65-97% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 0,5% en peso a 6% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 94% en peso a aproximadamente 99,5% en peso derivado de propileno, con un punto de fusión (medido por medio de DSC, por sus siglas en inglés, según la norma ISO 3146) de 120-159 C; y

(b) 3-35% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso derivado de etileno y de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 92% en peso derivado de propileno, donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las siguientes propiedades:

(i) el copolímero B de propileno/etileno se dispersa en el copolímero A cristalino de propileno/etileno; en una primera realización de la invención, los dos copolímeros A y B son fases separadas y en una segunda realización de la invención, los copolímeros A y B forman un copolímero en bloque aleatorio de fase continua sin separación de fases,

(ii) en el caso de que los dos copolímeros A y B formen un copolímero en bloque aleatorio que muestre separación de fases, el tamaño de partícula del polímero B disperso es \ll 1,5 μ m, preferiblemente <1,0 μ m, particularmente preferiblemente <0,5 μ m,

(iii) la turbidez, medida según la norma ASTM D 1003 es para los copolímeros en bloque aleatorio de la presente invención <12%, preferiblemente <10%, y particularmente preferiblemente <7%.

(iv) la fracción soluble en xileno (XS) a 23°C, medida según la norma ISO 16152 (Plásticos-Determinación de la Materia Soluble en Xileno en el Polipropileno) es 11% a aproximadamente 25%, preferiblemente 12% a aproximadamente 22%, particularmente 15% a aproximadamente 20%,

(v) el MFR medido según la norma ISO 1133 a 230°C con una carga de 2,16 kg es 0,1 a aproximadamente 150 dg/min, preferiblemente 0,5 a aproximadamente 100 dg/min, particularmente preferiblemente 1 a aproximadamente 80 dg/min,

(vi) la relación del MFR_{copolímero en bloque aleatorio} del polvo al MFR_{copolímero A} del polvo es según la ecuación

$$\text{MFR}_{\text{copolímero en bloque aleatorio}} = K (\text{MFR}_{\text{copolímero A}})$$

en donde $K=1,0$ a aproximadamente $1,5$, preferiblemente $1,0$ a aproximadamente $1,3$, particularmente preferiblemente $1,0$ a aproximadamente $1,25$,

5 (vii) la relación cristalino/amorfo, L_c/L_a , determinada mediante dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS, por sus siglas en inglés), varía de aproximadamente $1,00$ a aproximadamente $2,25$, preferiblemente $1,25$ a aproximadamente $2,00$, particularmente preferiblemente $1,40$ a aproximadamente $1,70$,

10 (viii) el material opcionalmente contiene agentes de nucleación y/o clarificantes que varían de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 4.500 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 4.000 ppm.

Preferiblemente, en otra realización, el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención comprende una combinación de:

15 (a) 75-95% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de aproximadamente $1,0\%$ en peso a 5% en peso, preferiblemente $1,5$ a aproximadamente $4,5\%$ en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 99% en peso, preferiblemente de $95,5$ a aproximadamente $98,5\%$ en peso, derivado de propileno, con un punto de fusión de $135-150^\circ\text{C}$, preferiblemente de $139-146^\circ\text{C}$; y

20 (b) 5-25% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 10% en peso a 30% en peso, preferiblemente 12 a aproximadamente 25% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente del 75 a aproximadamente 88% en peso, derivado de propileno,

donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las propiedades (i)-(viii) mencionadas anteriormente.

Particularmente preferiblemente, en otra realización adicional, el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención comprende una combinación de:

25 (a) 80-92% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de aproximadamente $1,5\%$ en peso a $4,5\%$ en peso, preferiblemente $2,0$ a aproximadamente $4,0\%$ en peso, derivado de etileno y de aproximadamente $95,5\%$ en peso a aproximadamente $98,5\%$ en peso, preferiblemente 96 a aproximadamente 98% en peso, derivado de propileno, con un punto de fusión de $135-150^\circ\text{C}$, preferiblemente de $139-146^\circ\text{C}$; y

30 (b) 8-20% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 10% en peso a 30% en peso, preferiblemente 12 a aproximadamente 25% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente 75% en peso a 88% en peso, derivado de propileno,

donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las propiedades (i)-(viii) mencionadas anteriormente.

Más preferiblemente, en otra realización adicional, el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención comprende una combinación de

35 (a) 88-92% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de aproximadamente $2,0$ a aproximadamente $4,0\%$ en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 96 a aproximadamente 98% en peso, derivado de propileno, con un punto de fusión de $139-146^\circ\text{C}$; y

(b) 8-12% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 17% en peso, derivado de etileno y de aproximadamente 83 a aproximadamente 88% en peso, derivado de propileno,

40 donde el copolímero en bloque aleatorio tiene las propiedades (i)-(viii) mencionadas anteriormente.

Los polímeros de la invención se pueden producir usando cualquier catalizador de coordinación, como catalizadores de sitio único o catalizadores de Ziegler-Natta, siendo preferido el catalizador de Ziegler-Natta.

45 El método de la presente invención incluye la preparación de un copolímero en bloque aleatorio mediante polimerización secuencial. El etileno y el propileno se copolimerizan en una primera zona de reacción para proporcionar un componente de copolímero A de propileno-etileno del copolímero de impacto de la invención. El componente A se envía luego a una segunda zona de reacción donde el etileno y el propileno se copolimerizan para proporcionar el componente B que se incorpora en el polímero. El contenido de etileno del componente A puede variar de aproximadamente $0,5\%$ en peso a aproximadamente 6% en peso y el contenido de propileno puede variar de 94% en peso a aproximadamente $99,5\%$ en peso. El componente B del copolímero de impacto contiene de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 40% en peso de etileno y de 60% en peso a aproximadamente 92% en peso de propileno.

Los copolímeros en bloque aleatorio de la presente invención se pueden producir en procesos de polimerización en suspensión llevados a cabo en disolventes hidrocarbonados inertes, procesos de polimerización en masa llevados a cabo en propileno licuado, en procesos de polimerización en fase gaseosa o en procesos, donde se combinan los procesos anteriormente mencionados. Como ejemplo, en una primera etapa se puede producir el copolímero A en un proceso en masa y el copolímero B se puede producir en un proceso en fase gaseosa. Son preferibles los procesos en fase gaseosa con un lecho fluidizado o agitado, especialmente un sistema de dos reactores en donde el copolímero A se prepara en el primer reactor y el copolímero B en el segundo reactor. Tal proceso se proporciona para la mezcla in situ de los dos componentes de copolímero A y B para formar un copolímero en bloque, que es necesaria, en comparación con una mezcla física de los componentes de copolímero A y B que no produce un copolímero de impacto de la presente invención.

Los catalizadores para su uso en tales sistemas incluyen los catalizadores de Ziegler-Natta y los catalizadores de sitio único.

Los catalizadores de Ziegler-Natta, incluidos los catalizadores a base de titanio, se describen en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 4.376.062, 4.379.758 y 5.066.737. Los catalizadores de Ziegler-Natta son típicamente complejos de magnesio/titanio/donantes de electrones, opcionalmente soportados sobre un soporte adecuado como sílice, usados junto con un cocatalizador de organoaluminio y un agente de control externo de la selectividad, tal como un éster de ácido carboxílico aromático o un compuesto de alcoxi silano.

Los catalizadores de sitio único, por ejemplo, catalizadores de metaloceno, comprenden complejos de coordinación organometálicos de uno o más ligandos en asociación con un átomo de metal y se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 7.169.864.

Según el proceso, se alimentan de forma continua partes discretas de los componentes del catalizador al reactor en cantidades catalíticamente eficaces junto con propileno y etileno monómero mientras se retira de forma continua el producto polímero durante el proceso continuo. Tecnologías de polimerización útiles para este propósito se describen, por ejemplo, en Polypropylene Handbook, 2ª edición, página 361 y siguientes (Hanser Publishers, Múnich 2005).

La polimerización se lleva a cabo generalmente a temperaturas de desde 20 a 150 °C y a presiones de desde 1 a 100 bar, con tiempos medios de residencia de 0,5 a 5 horas, preferiblemente a temperaturas de desde 60 a 90 °C y a presiones de 10 a 50 bar, con tiempos medios de residencia de 0,5 a 3 horas. La polimerización se puede llevar a cabo de manera discontinua o, preferiblemente, de manera continua.

Por ejemplo, en el primer reactor se introduce una mezcla de propileno y etileno junto con hidrógeno, catalizador, co-catalizador de organoaluminio y un agente de control externo de la selectividad. La cantidad de hidrógeno a monómeros de propileno y etileno combinados está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 g de hidrógeno/tonelada métrica (t) de monómeros, preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 100 g de monómeros de hidrógeno/t de monómeros, lo más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 g de hidrógeno/t de monómeros si se usa un catalizador de Ziegler-Natta o en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20 g de hidrógeno/t de monómeros y es preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g de hidrógeno/t de monómeros si se usa un catalizador de metaloceno.

En el primer reactor se produce una mezcla del copolímero A con catalizador activo embebido en la matriz del polímero. Esta mezcla del primer reactor se transfiere al segundo reactor al que no necesita añadirse ningún catalizador sólido adicional. El co-catalizador adicional y/o el agente de control externo de la selectividad se pueden añadir opcionalmente al segundo reactor. En el segundo reactor, el propileno y el etileno se mantienen a una composición de la fase gaseosa en un intervalo de relación molar de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,50 moles de etileno por mol de propileno, y preferiblemente aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,30 moles de etileno por mol de propileno. Con el fin de regular el peso molecular del copolímero B, el hidrógeno (H₂) se introduce en el segundo reactor en una cantidad de 100-500 g/t de propileno, preferiblemente 200-400 g/t de propileno y lo más preferiblemente 250-350 g/t de propileno. Tal proceso crea el copolímero en bloque aleatorio de la presente invención que contiene el copolímero A y el copolímero B.

El copolímero en bloque aleatorio de la invención contiene preferiblemente un agente clarificante en una cantidad que varía de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 4.500 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 4.000 ppm.

De tales agentes clarificantes, se prefieren los agentes clarificantes del tipo dibenciliden sorbitol, que incluyen, pero no se limitan a, agentes clarificantes de dibenciliden sorbitol con sustituyentes alquilo, alcoxi o halógeno en uno o ambos anillos aromáticos, por lo cual los sustituyentes alquilo pueden ser C₁ a C₂₀, y pueden ser ramificados, lineales o cicloalquilo, y combinaciones de tales derivados de sorbitol. Algunos ejemplos específicos de los mismos son bis(3,5-dimetil- benciliden) sorbitol, bis(p-etil- benciliden) sorbitol, bis(p-metil benciliden) sorbitol y combinaciones de los mismos. Tales agentes clarificantes están disponibles comercialmente como MILLAD 3940 y 3988 de Milliken Chemical Co. de Spartanburg, S. C.; NC-4 de Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. de Tokio, Japón; Uniplex CX 45-56 de Unitex Chemical Corp., Greensboro, N. C.; y Geniset MD de New Japan Chemical Co., Tokio, Japón.

Otros posibles agentes clarificantes son Millad NX 8000 (Milliken Co); Irgaclear XT 386 (Ciba Specialty Chemicals Inc., Basilea, Suiza); Ricaclear PC 1 (Rika International, Manchester, Reino Unido); ADK-STAB NA-21 y ADK-STAB NA-71 (Asahi Denka, Tokio, Japón).

5 Las composiciones de la invención también pueden contener aditivos tales como estabilizadores térmicos, antioxidantes, lubricantes, eliminadores de ácidos, agentes sinérgicos, agentes antiestáticos, aditivos de nucleación y aditivos que estabilizan contra la radiación, tales como estabilizadores de ultravioleta (UV) y los que proporcionan resistencia a la irradiación gamma.

10 Los antioxidantes incluyen las sub-clases de antioxidantes primarios y secundarios; ejemplos de antioxidantes primarios incluyen los aditivos de tipo fenólico tipificados por IRGANOX 1010, IRGANOX 3114 (Ciba) o ETHANOX 330 (Albemarle). Su función principal es proporcionar estabilidad térmica a largo plazo, tal como por lo general se necesita en los artículos fabricados.

La clase de antioxidantes secundarios incluye aditivos que contienen fósforo en configuraciones organofosfito u organofosfonito. Ejemplos de tales fosfitos incluyen IRGAFOS 168 o IRGAFOS 12 (Ciba), ULTRANOX 626, ULTRANOX 627 A, ULTRANOX 641 (Chemtura), DOVERPHOS S-9228 (Dover Chemical Co.).

15 Los antioxidantes secundarios de organofosfonito están tipificados por IRGAFOS P-EPQ (Ciba). Otros antioxidantes secundarios están ejemplificados por los de tipo fenólico de bajo peso molecular, tales como BHT (por sus siglas en inglés) o IRGANOX 1076, o hidroxilaminas de alto peso molecular tales como Irgastab FS 042 (Ciba). Los antioxidantes secundarios funcionan principalmente proporcionando estabilidad en el flujo en estado fundido y color durante el procesamiento en estado fundido del material plástico. Otra clase de antioxidantes secundarios comprende los derivados de la benzofuranona (lactona) representados por IRGANOX HP-136 (Ciba).

20 Los lubricantes o agentes de liberación del molde están tipificados por amidas de ácidos grasos, ejemplos de los cuales incluyen oleamida, erucamida o bis-(estearamida) de etileno.

25 Los eliminadores de ácidos se pueden clasificar como sales de ácidos grasos, por ejemplo sales del ácido esteárico o del ácido láctico y sus derivados relacionados, compuestos similares a la hidrotalcita, y ciertos óxidos metálicos. Ejemplos de cada tipo en orden incluyen estearato de calcio, estearato de zinc, lactato de calcio, DHT-4A (Kyowa Chemical Co. Tokio, Japón), y óxidos de zinc o magnesio. Los agentes sinérgicos mejoran el rendimiento de los antioxidantes primarios. Ejemplos incluyen los tioésteres de ácidos grasos tipificados por el di-estearil-tio-dipropionato (DSTDP, por sus siglas en inglés), el di-lauril-tio-dipropionato (DLTDP, por sus siglas en inglés) y el dimiristil-tio-dipropionato (DMTDP, por sus siglas en inglés).

30 Los agentes antiestáticos mejoran la disminución de la carga estática en las piezas moldeadas. Ejemplos clave incluyen monoestearato de glicerilo y diestearato de glicerilo, así como mezclas de los mismos.

Los aditivos de nucleación son típicamente sales del ácido benzoico tales como sodio, litio o el benzoato de aluminio, minerales tales como talco micronizado, y sales de organofosforados tales como ADK-STAB NA-11 o ADK-STAB NA-25 (Asahi Denka).

35 La estabilización ultravioleta se proporciona por agentes absorbentes de la luz tales como TINUVIN 327 (Ciba) o por estabilizadores de tipo amina impedida tales como CYASORB 3346 (Cytec Industries Inc.), TINUVIN 622, TINUVIN 770 DF o CHIMASSORB 944 (Ciba).

40 La resistencia contra la irradiación gamma se proporciona por combinaciones de aditivos tales como antioxidantes secundarios que contienen fósforo y aminas impedidas. Además, el aditivo RS 200 de Milliken es de beneficio, como lo son otros aditivos de movilización tales como un aceite mineral (citado en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 4.110.185 y 4.274.932).

45 Antioxidantes preferidos incluyen 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil) benceno (A); octadecil 3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil) propionato (B) tetrakis[metilen (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamato)] metano (C); tris[3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil] isocianurato (D); triéster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaámico con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona (E); 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) 1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (F); bis-[3,3-bis(4-hidroxi-3-terc-butil-fenil)-ácido butanoico]-glicoléster (G); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol)-tereftalato (H); y 2,2 bis[4-(2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamiloxi)) etoxi-fenil]-propano (I); bis[monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato] de calcio (J); 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamiloil) hidrazina (K); y 2,2-oxamido bis[etil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato] (L).

50 Los aditivos adicionales se pueden usar por separado o mezclados con los antioxidantes mencionados anteriormente. Esto se aplica a todos los tipos anteriores de aditivos, y además incluye materiales de carga como el talco, carbonato de calcio, sulfato de bario, arcillas, silicatos, pigmentos, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, cromato de plomo, sulfuros de cadmio, seleniuro de cadmio, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo de plomo; retardantes de llama tales como óxido de antimonio; estabilizadores de ultravioleta, agentes de deslizamiento, agentes anti-impacto, y otros aditivos que mejoran las propiedades y la capacidad de procesamiento del copolímero en bloque aleatorio al que se añaden.

Mientras que la lista anterior pretende proporcionar ejemplos clave de los diferentes tipos de aditivos, esta lista no se debe considerar como limitada por los ejemplos en el alcance. También se reconoce que algunos de los aditivos anteriores son multi-funcionales, por ejemplo, un aceptor de ácido, tal como el estearato de calcio también puede proporcionar un comportamiento de liberación de molde, como también puede ser el caso con el monoestearato de glicerol. Además, dentro del alcance de la presente invención se consideran las combinaciones de cualquiera o de todos los tipos de aditivos dados, o de aditivos dentro de una clase dada.

El copolímero en bloque aleatorio de la presente invención se puede someter a un tratamiento de degradación química (reducción o recorte de la viscosidad) según procesos bien conocidos en la técnica, con el fin de mejorar la fluidez y para obtener los valores de MFR requeridos (medidos según la norma ISO 1133). La degradación química del copolímero se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres, tal como peróxido orgánico. Ejemplos de iniciadores de radicales libres que se pueden usar para este propósito son, por ejemplo di-t-butil-peróxido, (2,5-dimetil-2,5-diterc-butilperoxi)- hexano o 3,6,9-trietil- 3,6,9-trimetil- 1,4,7-triperoxononano.

Los copolímeros en bloque aleatorio de la presente invención se pueden usar en cualquiera de los productos estándar moldeados en los que se usan resinas de poliolefina similares y copolímeros de impacto convencionales de polipropileno. Sin embargo, la ventaja añadida de una buena rigidez y una alta tenacidad en combinación con una excepcional claridad amplía esta gama de utilidad sobre los copolímeros de impacto estándar, de tal manera que los copolímeros en bloque aleatorio de la presente invención se pueden usar en recipientes de alimentos y de no alimentos, vasos para beber, botellas de agua, tapas y cierres, dispositivos médicos y juguetes, donde la necesidad de claridad restringe el uso de cualquiera de los copolímeros aleatorio de etileno-propileno de inferior dureza inherente o de otros polímeros tales como el policarbonato, que aunque duros, son varias veces más caros. La necesidad de tenacidad a las temperaturas del congelador, en combinación con la rigidez y la claridad, se cumple por los materiales de esta invención a un menor costo.

Según la presente invención, se pueden producir copolímeros en bloque aleatorio con bajo contenido de solubles en hexano caliente, determinado según la FDA 177.1520, lo que les permite su uso para aplicaciones de cocción. Además, según la presente invención, se pueden producir copolímeros en bloque aleatorio que se pueden esterilizar para uso médico mediante autoclave de vapor o por irradiación gamma. Además, tales grados se pueden usar para calentamiento por microondas y cocción.

Métodos

En los ejemplos dados a continuación se usaron los siguientes métodos de prueba.

30 La XS (por sus siglas en inglés, fracción soluble en xileno) se determinó a 23°C según la norma ISO 16152.

Los solubles en xileno se definen como el porcentaje en peso que permanece en disolución después que la muestra del polímero se disuelve en xileno caliente y posterior enfriamiento de la disolución a 23°C. La diferencia entre los solubles en xileno después de la segunda etapa de polimerización y la primera etapa de polimerización se correlaciona en gran medida con el contenido de caucho de los copolímeros en bloque aleatorio de la presente invención.

El MFR (por sus siglas en inglés, índice de fluidez en estado fundido) se determinó según la norma ISO 1133 a 230°C con una carga de 2,16 kg. Según esta medición, el MFR se refiere al peso del polímero extruido a través de una matriz cilíndrica estándar a una temperatura estándar de 230°C en un aparato de laboratorio que lleva un pistón estándar y carga de 2,16 kg. El MFR es una medida de la viscosidad en estado fundido de un polímero y por lo tanto de su masa molar.

La turbidez se determinó según la norma ASTM D 1003 usando muestras de prueba con una dimensión de 6 x 6 cm y un espesor de 1 mm. Estas placas se habían moldeado por inyección a una temperatura de molde de 210°C y una temperatura de superficie de la herramienta de 40°C. La herramienta tiene que estar pulida cuidadosamente para garantizar una superficie brillante y libre de ralladuras de las placas de prueba producidas. Después de un tiempo de almacenamiento de 48 horas a temperatura ambiente para asegurar la máxima cristalización posible del polímero, se realizó la medición a 23°C usando un espectrofotómetro Gretag Macbeth Color-Eye 7000A. Las muestras de prueba se miden en el centro de la placa. La turbidez se mide como un porcentaje de la luz transmitida que se dispersa más de 2,5 grados de la dirección del haz incidente. El valor de turbidez reportado es el resultado de la media de los valores de turbidez individuales medidos en tres placas diferentes. Cuanto menor son los números del% de turbidez, mayor es la transparencia de la muestra de prueba. Los materiales con valores de turbidez mayores de 30% se consideran que son difusores.

La temperatura de transición vítrea (Tg) se determinó por medio de Análisis Mecánico Dinámico de torsión (DMA, por sus siglas en inglés) sobre barras rectangulares moldeadas por compresión según la norma ASTM D 4065-06. Se hicieron pruebas dependientes de la temperatura y de la frecuencia usando un Analizador Dinámico RDA II de Rheometrics. Las muestras de gránulos para cada material se fundieron y moldearon en forma de una hoja de grosor uniforme (1 mm) en una prensa caliente de laboratorio a 200°C y 20 MPa durante 7 minutos, seguido de enfriamiento (dentro de la prensa) durante 11 min; la temperatura del agua de refrigeración fue de 15°C.

Las muestras de prueba se cortaron a partir de hojas moldeadas por compresión en las siguientes dimensiones: longitud 30 mm, ancho 10 mm y espesor 1 mm. Luego se mantuvieron a 23°C y 50% de humedad relativa durante un período de tiempo mínimo de 88 h (ISO 291) antes de llevar a cabo las mediciones.

5 Las muestras se sometieron a una deformación sinusoidal del 0,3% (para garantizar un comportamiento viscoelástico) a una frecuencia constante de 1 rad/s. La dependencia de la temperatura de la tangente de la pérdida mecánica dinámica, \tan^* , se midió desde -150°C hasta 80°C a una velocidad de calentamiento media de 3°C/min en una atmósfera de nitrógeno. Por último, la temperatura de transición vítrea de cada muestra se definió como el pico de la curva de \tan^* en función de la temperatura (se define \tan^* como la relación del módulo de pérdida E'' al módulo de almacenamiento E').

10 El punto de fusión (T_m) se determinó por DSC (por sus siglas en inglés) según la norma ISO 3146 usando una muestra de 5 mg de polímero y aplicando una primera etapa de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta 230°C y un mantenimiento a 230°C durante 10 min, seguido de una etapa de cristalización con una velocidad de enfriamiento de 20°C/min de 200°C a -20°C con un mantenimiento a -20°C de 10 min, seguido de una segunda etapa de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20°C/min a 230°C. El punto de fusión reportado es la temperatura, en donde la entalpía del segundo ciclo de calentamiento muestra el máximo. Se han usado instrumentos de Perkin Elmer (DSC 7) y de TA Instruments (Q 1000 DSC) después de la calibración con Indio en las condiciones de medición anteriormente mencionadas.

20 El contenido soluble en hexano (SH, por sus siglas en inglés) se determinó según la FDA 177.1520 usando 2 g de una película respectiva de 0,0508 mm (2 mils) de espesor hecha del polímero. La película se extrajo a 50°C durante 2 horas. Después de la extracción, se separó el extracto de hexano en un matraz y el contenido de polímero extraído se determinó gravimétricamente después de la eliminación del hexano bajo presión reducida.

25 El contenido de etileno de los copolímeros se determinó mediante FT-IR (por sus siglas en inglés, Espectroscopia de Infrarrojos-Transformada de Fourier). El método de prueba es adecuado para la determinación cuantitativa del contenido de etileno en copolímeros de propileno-etileno. El método emplea calibraciones basadas en conjuntos de muestras de referencia que cubren un intervalo adecuado de los niveles de etileno. El contenido de etileno de estas muestras de referencia se determinó mediante RMN ^{13}C .

Se coloca una pequeña cantidad de resina en un marco espaciador, intercalada entre películas de poliéster, y se moldea en una película de un espesor de 200 +/- 10 μm a 210°C y 200 bar durante 10 minutos, luego se enfrió a <40°C bajo presión.

30 Las muestras de prueba luego se exponen a la sonda del espectrómetro de FT-IR y se registran los espectros en el intervalo del número de onda relevante (bandas de absorción del etileno en los copolímeros de impacto: 720-730 cm^{-1}).

35 Los espectros se transforman en el formato adecuado para ser analizados por un paquete de programa informático de quimiometría. El análisis quimiométrico de los resultados de los datos del FT-IR tiene como resultado el contenido en porcentaje del etileno de la muestra.

La resistencia al impacto se midió mediante la prueba de Charpy con muesca o sin muesca sobre muestras moldeadas por inyección según la norma ISO 179-1 (*Plásticos - Determinación de las propiedades de impacto Charpy Parte 1: Prueba de impacto instrumentado*).

40 La Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo sobre placas moldeadas por inyección para determinar las cantidades del espaciado largo (L_p), espaciado cristalino (L_c) y espaciado amorfo (L_a) en los copolímeros probados. El espaciado se obtuvo mediante el ajuste del perfil al pico en los datos de la SAXS con una función pseudo-Voigt (Jade versión 7, Materials Data Inc., Livermore, CA) en donde se refinó el sesgo. La línea base se determinó por dos líneas rectas determinadas por los límites de la dispersión lineal de alto y bajo ángulo. Los datos se recogieron en un sistema de fuente en línea (Rigaku Ultima 3). El sistema se configuró con un espejo multicapa, una primera hendidura de 0,03 μm y una segunda hendidura de 1 mm dispuesta para reducir la dispersión parasitaria del espejo y las hendiduras que definen el haz. El lado de haz difractado del sistema consistía en una trayectoria de vacío, una hendidura de dispersión de 0,2 mm y una hendidura del detector de 0,01 mm. Los datos se recogieron a 6 segundos/paso con 0,005 grados por paso.

50 Las pruebas indicadas anteriormente se realizaron en el Ejemplo 1, en los Ejemplos Comparativos A, B, y C, y en los copolímeros aleatorios clarificados disponibles en el mercado, indicados en la presente invención.

Ejemplos

En el Ejemplo 1 mostrado a continuación se ilustran varias características de la invención. Los Ejemplos Comparativos y los productos comerciales probados no representan la invención, pero se presentan para propósitos de comparación.

ES 2 608 660 T3

Todos los productos mencionados en la Tabla 1 se produjeron por un proceso en fase gaseosa agitada en una cascada de reactores que consistía en dos reactores de fase gaseosa de 25 m³ con agitadores helicoidales.

5 El Ejemplo 1, así como los Ejemplos Comparativos A, B y C son copolímeros en bloque aleatorio, que consisten en un copolímero A cristalino de propileno/etileno, producido en el primer reactor de fase gaseosa agitada y un copolímero B de propileno/etileno, producido en el segundo reactor en fase gaseosa agitada de la cascada.

En el primer reactor se introduce una mezcla de propileno y etileno junto con hidrógeno, catalizador-ZN, co-catalizador de organoaluminio y un donante externo (Silano).

10 En la Tabla 1 se dan la temperatura, la presión y las relaciones de alimentación para etileno e hidrógeno con respecto a la alimentación de propileno. Después de un tiempo de residencia medio de 60 min, se transfirió una mezcla de copolímero A con catalizador activo embebido en la matriz del polímero al segundo reactor, sin añadir catalizador adicional. En el segundo reactor, tuvo lugar la polimerización del copolímero B a temperatura y presión reducida (véase la Tabla 1), de nuevo a un tiempo de residencia de 60 min.

15 Los productos se estabilizaron/aditivaron por mezcla del polvo de polímero procedente del segundo reactor (MFR del polvo entre 1,7 y 2,5, como se indica en la Tabla 1) con una combinación de Irgafos 168 (anti-oxidante secundario), Irganox 1010 (anti-oxidante primario), estearato de calcio (eliminador de ácidos), monoestearato de glicerol (GMS, por sus siglas en inglés) (agente anti-estática) y Millad 3988 (agente clarificante).

Después se redujo la viscosidad mediante 2,5-dimetil-2,5- di(terc-butilperoxi) hexano a valores de MFR entre 12 y 15 (véase la Tabla 1) y se granularon en una extrusora de doble husillo corrotativos de Werner & Pfleiderer.

Tabla 1

| (Ejemplo 1, Ejemplos Comparativos A, B y C y Ejemplos Comparativos Comerciales 3240 NC y 3348 SC) | | | | | | | |
|---|------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|
| Parámetros de Polimerización | | | | | | | |
| 1^{er} Reactor | | Ejemplo 1 | Ej. Comp. A | Ej. Comp. B | Ej. Comp. C | 3240NC | 3348SC |
| Presión | Bar | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| Temperatura | °C | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Relación de Alimentación de C2 | kg C2/tC3 | 38 | 28 | 28 | 26 | 28 | 38 |
| Relación de Alimentación H2 | g H2/tC3 | 44 | 40 | 40 | 32 | 38 | 46 |
| Contenido de C2 Polvo | % en peso | 3 | 2,2 | 2,2 | 1,8 | 2,2 | 3 |
| MFR del Polvo | g/10 min | 1,4 | 1,95 | 1,95 | 2,20 | 1,8 | 1,5 |
| XS | % | 8,5 | 6,5 | 6,5 | 6,0 | 6,5 | 8,5 |
| | | | | | | | |
| 2^o Reactor | | | | | | | |
| Presión | Bar | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | - | - |
| Temperatura | °C | 69 | 69 | 69 | 69 | - | - |
| Relación de Alimentación de C2 | kg C2/t C3 | 50 | 50 | 50 | 80 | - | - |
| Alimentación de C3 | t C3/h | 0,3 | 0,3 | 0 | 0 | - | - |

ES 2 608 660 T3

| | | | | | | | |
|---|----------------------|-------------|------|-------|--------|------|-----|
| Relación de Alimentación H2 | g H2/t C3 | 295 | 160 | 160 | 530 | - | - |
| MFR del Polvo | g/10 min | 1,7 | 1,8 | 1,8 | 2,5 | - | - |
| K (MFR _{2^{er}R} /MFR _{1^{er}R}) | g/10 min | 1,21 | 0,92 | 0,92 | 1,92 | - | - |
| Producto Final | | | | | | | |
| MFR de gránulos finales | g/10 min | 12 | 15 | 15 | 15 | 12 | 25 |
| XS Final | % | 17,2 | 15,5 | 16,2 | 20,6 | - | - |
| Relación 1 ^{er} /2 ^o Reactor | peso:peso | 91:9 | 91:9 | 90:10 | 85:15 | - | - |
| Propiedades Producto Final | | | | | | | |
| Turbidez | % | 5,8 | 15 | 20 | 15 | 11 | 11 |
| Tg | °C | -9 | -6 | -6 | -6/-50 | -5 | -5 |
| Tm | °C | 142 | 147 | 146 | 151 | 150 | 145 |
| Solubles en hexano | (%) | 4,2 | 4,2 | 3,8 | - | 2,2 | 3,2 |
| Resistencia Impacto Charpy con muesca a 23°C | (kJ/m ²) | 29 | 11 | 11 | 40 | 6 | 6,3 |
| Resistencia Impacto Charpy con muesca a 0°C | (kJ/m ²) | 5 | 6 | 6 | 8 | 2 | 3,5 |
| Resistencia Impacto Charpy con muesca a -20°C | (kJ/m ²) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Resistencia Impacto Charpy a 23°C | (kJ/m ²) | NB | NB | NB | NB | 200 | NB |
| Resistencia Impacto Charpy a 0°C | (kJ/m ²) | NB | NB | NB | NB | 100 | 180 |
| Resistencia Impacto Charpy a -20°C | (kJ/m ²) | NB | NB | NB | NB | 17 | 50 |
| Módulo de Flexión | MPa | 590 | 700 | 710 | 770 | 1050 | 740 |
| NB: sin rotura | | | | | | | |

Ejemplo 1

5 El Ejemplo 1 se llevó a cabo en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se polimerizó en fase gaseosa un copolímero aleatorio de propileno/etileno con un contenido de etileno de 3% en peso. En la segunda etapa, se polimerizó un caucho de propileno/etileno de bajo peso molecular, rico en propileno.

Con el fin de obtener un caucho de bajo peso molecular, se añadió una cantidad apropiada de hidrógeno al segundo reactor. Como resultado de esto, se consiguió un valor K (la relación del MFR del polvo del segundo reactor al MFR del polvo del primer reactor) de 1,21.

10 Con el fin de tener una fase de caucho rica en propileno, se inyectó una cantidad adicional de propileno en la segunda etapa de polimerización.

La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno en el producto final fue de 91:9 (partes en peso).

El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos estándar en la etapa de extrusión. El polímero se compuso en una extrusora de doble husillo a 250°C. La composición de polímero obtenida contenía 0,1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0,05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0,11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0,06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0,2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

Para la reducción de la viscosidad desde el índice de fluidez en estado fundido del polvo de 1,7 g/10 min al índice de fluidez en estado fundido del gránulo final de aproximadamente 12 g/10 min, se usó 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hexano.

En la Tabla 1 anterior se indican otras condiciones operativas y propiedades generales del polímero producido.

10 Ejemplos Comparativos

Ejemplo Comparativo A

El Ejemplo Comparativo A se llevó a cabo en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se polimerizó en fase gaseosa un copolímero aleatorio de propileno/etileno con un 2,2% en peso de etileno. En la segunda etapa se polimerizó una composición de caucho de propileno/etileno similar a la del Ejemplo 1. En este ejemplo comparativo, se inyectó una cantidad más baja de hidrógeno, con el fin de obtener un mayor peso molecular de la fase de caucho. Como resultado de esto, se consiguió un valor K (la relación del MFR del polvo del segundo reactor al MFR del polvo del primer reactor) menor de 1.

La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno fue de 91:9 (partes en peso).

El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos estándar en la etapa de extrusión. El polímero se compuso en una extrusora de doble husillo a 250°C. La composición de polímero obtenida contenía 0,1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0,05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0,11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0,06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0,2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

Para la reducción de la viscosidad desde el índice de fluidez en estado fundido del polvo de 1,8 g/10 min al índice de fluidez en estado fundido final de 10 g/10 min, se usó 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) hexano.

En el Ejemplo Comparativo A, como resultado de una menor cantidad de etileno en la composición de la primera etapa (copolímero aleatorio) y de un peso molecular mayor en la polimerización de la segunda etapa (fase de caucho), la turbidez resultante era mayor en comparación a la alcanzada en el Ejemplo 1.

En la Tabla 1 se indican otras condiciones operativas del polímero producido.

Ejemplo Comparativo B

El Ejemplo Comparativo A se llevó a cabo en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, se polimerizó en fase gaseosa un copolímero aleatorio de propileno/etileno con un 2,2% en peso de etileno. En este ejemplo comparativo, se inyectó la misma cantidad de hidrógeno que en el Ejemplo Comparativo A, con el fin de obtener un peso molecular similar a la fase de caucho (más alto que en el Ejemplo 1). Como consecuencia, se logró un valor-K menor de 1.

El Ejemplo Comparativo B se produjo sin la inyección de propileno en el segundo reactor, con el fin de conseguir una composición diferente en la fase de caucho.

La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno fue de 90:10 (partes en peso).

El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos estándar en la etapa de extrusión. El polímero se compuso en una extrusora de doble husillo a 250°C. La composición de polímero obtenida contenía 0,1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0,05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0,11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0,06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0,2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

Para la reducción de la viscosidad desde el índice de fluidez en estado fundido del polvo de 1,8 g/10 min al índice de fluidez en estado fundido final de 15 g/10 min, se usó 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) hexano.

En el Ejemplo Comparativo B, como resultado de una menor cantidad de etileno en la composición de la primera etapa (copolímero aleatorio), de un peso molecular más alto en la segunda etapa de polimerización (fase de caucho), y de una fase de caucho más incompatible debido a su composición química, la turbidez resultante era mayor en comparación a la obtenida en el Ejemplo Comparativo A.

En la Tabla 1 se indican otras condiciones operativas del polímero producido.

Ejemplo Comparativo C

5 El Ejemplo comparativo C se produjo en un proceso en fase gaseosa agitada de dos etapas. En la primera etapa, se polimerizó en fase gaseosa un copolímero aleatorio de propileno/etileno con un contenido de etileno de 1,8% en peso. El Ejemplo Comparativo C se produjo sin la inyección de propileno, pero con una mayor cantidad de hidrógeno en el segundo reactor. Como consecuencia, se logró un valor-K (la relación del MFR del polvo del segundo reactor al MFR del polvo del primer reactor) de 1,92, que era más alto que en el Ejemplo 1.

La relación entre el copolímero aleatorio de propileno/etileno y el caucho de propileno/etileno fue de 85:15 (partes en peso).

10 El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos estándar en la etapa de extrusión. El polímero se compuso en una extrusora de doble husillo a 250°C. La composición de polímero obtenida contenía 0,1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0,05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0,11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0,06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0,2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical).

15 Para la reducción de la viscosidad desde el índice de fluidez en estado fundido del polvo de 2,5 g/10 min al índice de fluidez en estado fundido final de 15 g/10 min, se usó 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) hexano.

20 A pesar de tener una ΔMFR_{R2-R1} positiva (peso molecular muy bajo de la fase de caucho), la turbidez resultante del producto del Ejemplo Comparativo C fue mayor que la conseguida en el Ejemplo 1, como resultado de una menor cantidad de etileno en el copolímero aleatorio de la primera etapa, y una fase de caucho más incompatible en la segunda etapa de la polimerización.

En la Tabla 1 se indican otras condiciones operativas del polímero producido.

Ejemplos Comparativos Comerciales

3240NC y 3348SC son denominaciones de copolímeros aleatorios disponibles comercialmente de Novolen Technology.

25 3240NC y 3348SC se produjeron ambos en un reactor de fase gaseosa. 3240NC es un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 2,2% en peso de etileno. 3348NC es un copolímero aleatorio de propileno/etileno con 3% en peso de etileno.

30 El polvo de polímero obtenido en la polimerización se mezcló con una mezcla de aditivos estándar en la etapa de extrusión. Los polímeros se compusieron en una extrusora de doble husillo a 250°C. La composición del polímero 3240 NC contenía 0,1% en peso de Irgafos 168 (de Ciba SC), 0,05% en peso de Irganox 1010 (de Ciba SC), 0,11% en peso de estearato de calcio (de Baerlocher), 0,06% en peso de Atmer 122 (de Ciba SC) y 0,2% en peso de Millad 3988 (de Milliken Chemical) como agente clarificante. 3348 SC contiene adicionalmente 0,2% Atmer 122 como agente antielectrostático.

35 Para la reducción de viscosidad desde el índice de fluidez en estado fundido del polvo al índice de fluidez en estado fundido final de aproximadamente 12 g/10 min para el 3240NC y de 25 g/10 min para 3348SC, se usó 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi) hexano.

40 Los ejemplos presentados en la Tabla 1 muestran claramente que sólo mediante la adaptación de forma cuidadosa de los parámetros moleculares, tales como el contenido de etileno en la matriz, la composición del caucho y el peso molecular del caucho, se puede obtener un valor muy alto de la turbidez mediante la adición de una fase de caucho a una matriz de copolímero aleatorio.

El control y equilibrio cuidadosos de uno o más de estos parámetros tiene como resultado el crecimiento de las regiones cristalinas de un cierto tamaño y tipo, resultando un copolímero en bloque aleatorio que tiene una inesperadamente baja turbidez, que es deseable si bien anteriormente se pensaba que era imposible para los copolímeros de impacto.

45 La Tabla 2 muestra este hecho, donde en contra de las expectativas convencionales, el aumento del contenido de caucho, como se muestra por el aumento de los valores de XS, puede dar lugar a valores de turbidez más bajos.

50 A partir de un copolímero aleatorio con un valor de turbidez de aproximadamente 11%, la incorporación de una fase de caucho diseñada apropiadamente conduce a una mejora creciente de la transparencia, mientras se aumenta la cantidad de dicha fase de caucho, medida por el contenido Xs. De esta manera y siguiendo los parámetros de polimerización ya presentados en el Ejemplo 1 (Tabla 1) fue posible lograr una turbidez final de aproximadamente la mitad del valor de partida. No hay cambios significativos en la temperatura de fusión del producto ya que la matriz del copolímero aleatorio tiene el mismo contenido de etileno.

Tabla 2

| Reducción de la turbidez por la incorporación de caucho a una matriz de copolímero aleatorio | | | |
|--|---------------|---------------------|----------------|
| | XS (%) | Turbidez (%) | Tm (°C) |
| Inicio Aleatorio | 8,5 | 11,0 | 143 |
| | 12,6 | 10,0 | 143 |
| | 12,8 | 9,2 | 143 |
| | 14,4 | 8,3 | 142 |
| | 15,3 | 6,0 | 142 |
| | 16,9 | 5,8 | 142 |
| Ejemplo 1 | 17,2 | 5,8 | 142 |

5 Aunque no se desea estar limitado por teoría alguna, se cree que la baja turbidez es el resultado de los dominios cristalinos de menor tamaño y tipo formados adecuadamente que los encontrados en los copolímeros de impacto típicos. Este comportamiento se cree que es atribuible a la co-cristalización de cadenas del polímero de caucho dentro de las cadenas del polímero matriz. Se cree que esferulitas más pequeñas y más abiertas con bordes irregulares en combinación con partículas de caucho muy pequeñas (0,4 μm) proporcionan un mecanismo para obtener el equilibrio único de una baja turbidez y buenas propiedades de impacto en el copolímero en bloque aleatorio de la invención. También, el caucho compatible de bajo peso molecular (LMW, por sus siglas en inglés) tiende a migrar hacia al dominio de la matriz engrosando de ese modo la lamela amorfa (La) y adelgazando la lamela cristalina (Lc). Este efecto se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3

| | Turbidez (%) | Relación de Espaciado Cristalino a Amorfo (Lc/La) | Espaciado Largo Lp (Δ) |
|-----------|---------------------|--|-------------------------------|
| Ejemplo 1 | 5,8 | 1,5 | 129 |
| 3240NC | 11 | 2,3 | 139 |

15 El copolímero en bloque aleatorio de la invención (Ejemplo 1) tiene un menor espaciado largo (Lp) y una menor relación de espaciado cristalino a amorfo (Lc/La), que se correlaciona con una disminución en la turbidez. Estos resultados sugieren que la estructura del copolímero A y la presencia del copolímero B de la presente invención tienden a reducir el tamaño de cristalitas por la interrupción de su estructura a través de la co-cristalización.

Aunque la descripción anterior contiene muchos detalles, estos detalles no se deben interpretar como limitaciones de la invención, sino meramente como ejemplos de realizaciones preferidas de la misma.

20

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero en bloque aleatorio que comprende:
- 5 a) 65% en peso a 97% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de 0,5% en peso a 6% en peso de unidades derivadas de etileno y de 94% en peso a 99,5% en peso de unidades derivadas de propileno, con un punto de fusión de 120°C a 159°C; y copolimerizado con ello, y
- b) 3% en peso a 35% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de 8% en peso a 40% en peso de unidades derivadas de etileno y de 60% en peso a 92% en peso de unidades derivadas de propileno, en donde la relación del MFR_{copolímero en bloque aleatorio} del polvo al MFR_{copolímero A} está de acuerdo con la ecuación
- $$\text{MFR}_{\text{copolímero en bloque aleatorio}} = K (\text{MFR}_{\text{copolímero A}})$$
- 10 en donde K = 1,0 a 1,5, y
- en donde una relación de espaciado cristalino a amorfo Lc/La de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de 1,00 a 2,25.
2. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, en donde K = 1,0 a 1,3.
3. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, en donde K = 1,0 a 1,25.
- 15 4. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, que comprende:
- a) 75% en peso a 95% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene de 1% en peso a 5% en peso de unidades derivadas de etileno y de 95% en peso a 99% en peso de unidades derivadas de propileno; y copolimerizado con ello,
- 20 b) 5% en peso a 25% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y de 70% en peso a 90% en peso de unidades derivadas de propileno.
5. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, que comprende:
- a) 80% en peso a 92% en peso de un copolímero cristalino de propileno/etileno que contiene de 1,5% en peso a 4,5% en peso de unidades derivadas de etileno y de 95,5% en peso a 98,5% en peso de unidades derivadas de propileno; y copolimerizado con ello,
- 25 b) 8% en peso a 20% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene de 10% en peso a 30% en peso de unidades derivadas de etileno y de 70% en peso a 90% en peso de unidades derivadas de propileno.
6. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, que comprende:
- a) 88% en peso a 92% en peso de un copolímero A cristalino de propileno/etileno que contiene del 2% en peso a 4% en peso de unidades derivadas de etileno y de 96% en peso a 98% en peso de unidades derivadas de propileno y copolimerizado con ello,
- 30 b) 8% en peso a 12% en peso de un copolímero B de propileno/etileno que contiene del 12% en peso a 17% en peso de unidades derivadas de etileno y del 83% en peso a 88% en peso de unidades derivadas de propileno.
- 7 El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, en donde la relación de espaciado cristalino a amorfo Lc/La de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de 1,25 a 2,00.
- 35 8. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, en donde la relación de espaciado cristalino a amorfo Lc/La de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de 1,40 a 1,70.
9. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 1, que comprende además 50 ppm a 5.000 ppm de un agente de clarificante.
10. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 9, en donde el agente de clarificante se selecciona del grupo que consiste en derivados de dibenciliden-sorbitol con sustituyentes alquilo, alcoxi o halógeno en uno o ambos anillos aromáticos, en donde los sustituyentes alquilo pueden ser C₁ a C₂₀, y pueden ser ramificados, lineales o cicloalquilo y combinaciones de dichos derivados de sorbitol.
- 40 11. El copolímero en bloque aleatorio de la reivindicación 9, con un valor de turbidez a 23°C de desde 5% a 10% medido por la norma ASTM D 1003, y una resistencia al impacto a 23°C de desde 10 kJ/m² a 50 kJ/m², medida por el ensayo de resistencia al impacto con muesca de Charpy según la norma ISO 179-2.
- 45 12. Un método de fabricación de un copolímero en bloque aleatorio, que comprende:

- a) introducir en una primera zona de reacción un catalizador de polimerización y una primera alimentación que contiene de 0,5 partes en peso a 6 partes en peso de etileno y de 94 partes en peso a 99,5 partes en peso de propileno;
- 5 b) copolimerizar el etileno y el propileno bajo las condiciones de la primera reacción de polimerización para proporcionar un copolímero A con catalizador activo embebido en el mismo, con un punto de fusión de 120°C a 159 °C;
- c) introducir el copolímero A en una segunda zona de reacción;
- d) introducir a la segunda zona de reacción una segunda alimentación que contiene de 8 partes en peso a 40 partes en peso de etileno y de 60 partes en peso a 92 partes en peso de propileno; y
- 10 e) copolimerizar el etileno y el propileno de la segunda alimentación para proporcionar un copolímero B, en donde el copolímero B se copolimeriza con el copolímero A bajo las condiciones de la segunda reacción de polimerización y en tal proporción para proporcionar un copolímero en bloque aleatorio que contiene de 65% en peso a 97% en peso de bloques del copolímero A y de 3% en peso a 35% en peso de bloques del copolímero B, en donde la relación del $MFR_{\text{copolímero en bloque aleatorio}}$ del polvo al $MFR_{\text{copolímero A}}$ está de acuerdo con la ecuación
- 15
$$MFR_{\text{copolímero en bloque aleatorio}} = K (MFR_{\text{copolímero A}})$$
- en donde $K = 1,0$ a $1,5$, y
- en donde una relación de espaciado cristalino a amorfo L_c/L_a de dicho copolímero en bloque aleatorio varía de $1,00$ a $2,25$.
13. El método de la reivindicación 12, en donde:
- 20 el copolímero en bloque aleatorio contiene de 75% en peso a 95% en peso de bloques del copolímero A y de 5% en peso a 25% en peso de bloques del copolímero B.
14. El método de la reivindicación 12 o 13, en donde:
- la primera alimentación contiene de 1 parte en peso a 5 partes en peso de etileno y de 95 partes en peso a 99 partes en peso de propileno,
- 25 la segunda alimentación contiene de 10 partes en peso a 30 partes en peso de etileno y de 70 partes en peso a 90 partes en peso de propileno, y
- el copolímero en bloque aleatorio contiene de 75% en peso a 95% en peso de bloques del copolímero A y de 5% en peso a 25% en peso de bloques del copolímero B.
15. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde:
- 30 la primera alimentación contiene de 1,5 parte en peso a 4,5 partes en peso de etileno y de 95,5 partes en peso a 98,5 partes en peso de propileno,
- la segunda alimentación contiene de 10 partes en peso a 30 partes en peso de etileno y de 70 partes en peso a 90 partes en peso de propileno, y
- 35 el copolímero en bloque aleatorio contiene de 80% en peso a 92% en peso de bloques del copolímero A y de 8% en peso a 20% en peso de bloques del copolímero B.
16. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde la primera alimentación contiene de 2 partes en peso a 4 partes en peso de etileno y de 96 partes en peso a 98 partes en peso de propileno, la segunda de alimentación contiene de 12 partes en peso y 17 partes en peso de etileno y de 83 partes en peso a 88 partes en peso de propileno, y el copolímero en bloque aleatorio contiene de 88% en peso a 92% en peso de bloques de copolímero A y de 8% en peso a 12% en peso de bloques del copolímero B.
- 40 17. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metaloceno.
18. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde tanto la primera reacción de polimerización y la segunda reacción de polimerización se llevan a cabo en un proceso en fase gaseosa de lecho agitado.
- 45 19. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde la primera reacción de polimerización es un proceso de polimerización en masa realizado en propileno licuado.
20. El método de la reivindicación 19, en donde la segunda reacción de polimerización es un proceso en fase gaseosa y la segunda zona de reacción incluye un lecho fluidizado o lecho agitado.

21. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde las condiciones de reacción de la primera y/o de la segunda polimerización incluyen una temperatura de desde 20 a 150°C, una presión de desde 1 a 100 bar, y un tiempo medio de residencia de desde 0,5 a 5 horas.
- 5 22. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde las condiciones de reacción de la primera y/o de la segunda polimerización incluyen una temperatura de desde 60 a 90°C, una presión de desde 10 a 50 bar, y un tiempo medio de residencia de desde 0,5 a 5 horas.
23. El método de la reivindicación 14, que comprende además la introducción de hidrógeno en la primera/segunda zona de reacción de polimerización.
- 10 24. El método de la reivindicación 12 ó 13, en donde el catalizador de polimerización comprende un catalizador de Ziegler-Natta.