

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 155**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2006 PCT/EP2006/067290**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.0007 WO07060060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2006 E 06807159 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 1951805**

54 Título: **Composiciones de poliolefina con bajo brillo**

30 Prioridad:

**22.11.2005 EP 05111078**  
**23.11.2005 US 739385 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PELLEGATTI, GIAMPAOLO y**  
**GOBERTI, PAOLO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 630 155 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de poliolefina con bajo brillo

La presente invención se relaciona con composiciones de poliolefina elastoplásticas flexibles con bajo brillo y el proceso para su preparación.

5 Se sabe que se pueden obtener composiciones de poliolefina que tienen propiedades elásticas a la vez que mantienen un buen comportamiento termoplástico (es decir, que se pueden transformar en productos terminados con las mismas técnicas utilizadas para los polímeros termoplásticos), mediante copolimerización secuencial del propileno, que contienen opcionalmente menos cantidades de comonómeros de olefina, y posteriormente mezclas de etileno/propileno o etileno/alfa-olefina.

10 Los catalizadores a base de compuestos de titanio halogenados soportados en el cloruro de magnesio se suelen utilizar a este efecto.

Dado el interés práctico creciente por este tipo de composiciones, debido, entre otras cosas, a las propiedades valiosas que son típicas de poliolefinas (como inercia química, propiedades mecánicas y no toxicidad), existe un esfuerzo creciente en la técnica por extender el uso de estas composiciones a muchos campos diferentes.

15 La solicitud de patente europea publicada 400333 describe las composiciones de poliolefina elastoplásticas obtenidas mediante polimerización secuencial que comprenden:

A) Entre 10 y 60 partes en peso de un polímero cristalino o copolímero de propileno;

B) Entre 10 y 40 partes en peso de una fracción polimérica que contiene etileno, insoluble en xileno a temperatura ambiente;

20 C) Entre 30 y 60 partes en peso de una fracción de copolímero de etileno/propileno, soluble en xileno a temperatura ambiente.

Dichas composiciones son flexibles y tienen propiedades elásticas valiosas, como se demuestra mediante valores de módulo de flexión (menores que 700 MPa, y típicamente, mayores que 200 MPa), asociadas con valores establecidos de tensión buenos, pero no tienen, particularmente, buenas características ópticas, en particular respecto de los valores de brillo que, por otro lado, para usos como extrusión de lámina, termoformado, capas cutáneas automáticas, moldeado por soplado, deberían tener, preferentemente menos que 40, medidos sobre láminas extruidas, asociados con los valores del módulo de flexión de 200 MPa o menos, preferentemente menos que 150 MPa o menos.

Otra característica importante para las composiciones de poliolefina elastoplásticas que se utilizarán en dichas aplicaciones está representada por las propiedades de tensión, en particular la elongación al rompimiento, que debería ser la más alta posible.

30 US 4910262, WO 03/076508, US2003/181597, WO03/011962, EP 0472946 y JP Laid-Open Pub. No. 162621/1983 divulgan las composiciones de poliolefina elastoplásticas que contienen dos tipos de copolímeros ricos en etileno con contenidos de etileno diferentes.

35 Sin embargo, las combinaciones específicas de componentes allí divulgadas (con referencia particular a la divulgación de los ejemplos) no permiten obtener un buen equilibrio de dichas propiedades.

Por lo tanto, existe aún la necesidad de composiciones de poliolefina elastoplásticas que sean flexibles (es decir, con valores del módulo de flexión relativamente bajos) pero que tienen también valores bajos de brillo y valores altos de elongación al rompimiento.

40 En respuesta a dichas necesidades, esta invención proporciona una composición de poliolefina elastoplástica de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4 que comprende, en porcentaje en peso (todos los porcentajes son en peso):

45 A) entre un 10% y un 50%, preferentemente entre un 18% y un 40%, más preferentemente entre un 20% y un 40%, más preferentemente entre un 20% y un 35% de un copolímero de propileno con uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  donde R es un alquilo con 2 a 8 carbonos, que contiene entre un 1% y un 8%, preferentemente entre 1% y un 5% de comonómeros, en particular entre un 1% y un 4,5% cuando el comonómero único es etileno;

50 B) entre un 50% y un 90%, preferentemente, entre un 60% y un 82%, más preferentemente entre un 60% y un 80%, más preferentemente entre un 65% y un 80% de una mezcla de copolímeros (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>), ambos copolímeros son copolímeros de etileno y propileno, opcionalmente con cantidades menores de un dieno, donde el copolímero (b<sup>I</sup>) contiene entre un 18% y un 40%, preferentemente entre un 20% y un 35% de etileno y el copolímero (b<sup>II</sup>) contiene entre un 55% y un 85%, en particular entre un 55% y un 80%, preferentemente entre un 60% y un 85%, en particular

entre un 60% y un 80%, más preferentemente entre un 65% y un 85%, en particular entre un 65% y un 80% de etileno y la relación en peso ( $b^I$ )/( $b^{II}$ ) oscila entre 0,2 y 2, preferentemente entre 0,3 y 1,5;

en cuya composición el componente de copolímero ( $b^I$ ) está presente en cantidades de un 15% o más, preferentemente un 20% o más, en particular entre un 15% o un 20% y un 50% con respecto al peso total de (A) + (B), la relación en peso  $C_2^{II}/C_2^I$  del contenido  $C_2^{II}$  de etileno en el componente de copolímero ( $b^{II}$ ) y el contenido  $C_2^I$  de etileno en el componente de copolímero ( $b^I$ ) es de 1,8 o más, preferentemente de 2 o más, más preferentemente de 2,5 o más, en particular hasta 4, y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de la fracción de XS soluble (peso) en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), referida al peso total de (A) + (B), es de 2 dl/g o más, más preferentemente de 3 dl/g o más, en particular de 2 o 3 a 7 dl/g.

10 La cantidad total del etileno copolimerizado oscila preferentemente entre un 25% y un 60% en peso, más preferentemente entre un 25% y un 55% en peso, en particular entre un 25% y un 50% en peso.

Las composiciones típicamente presentan al menos un pico de fusión, determinado mediante DSC, a una temperatura mayor que 120°C, pero igual o menor que 150°C, en particular entre 135°C y 145°C.

Otras características preferidas para las composiciones de la presente invención son:

15  Relación en peso ( $b^{II}$ )/(A) igual o mayor que 1, más preferentemente igual o mayor que 1,1, más preferentemente igual o mayor que 1,2, donde el límite máximo es preferentemente mayor que 2;

Los valores de brillo iguales o menores que un 15%, más preferentemente iguales o menores que un 10%;

Los valores de borde D iguales o menores que 40, más preferentemente iguales o menores que 35, en particular entre 40 o entre 35 y 15;

20  Los valores de MFR, medidos de conformidad con ASTM-D 1238, condición L (230°C, con una carga de 2,16kg) de entre 0,01 y 10g/10 min., más preferentemente entre 0,05 y 5g/10min.;

El módulo de flexión igual o menor que 200 MPa, más preferentemente igual o menor que 150 MPa;

Tensión al rompimiento: 5-25 MPa;

Elongación al rompimiento: mayor que un 400%;

25  Sustancialmente sin blanqueamiento (borrón) cuando se inclina una placa de 1 mm de espesor;

Cantidad de fracción soluble en xileno a temperatura ambiente (XS) entre un 40% y un 70% en peso; más preferentemente entre un 45% y un 65% en peso, en referencia al peso total de (A)+(B);

30  Relación de peso B/XS del contenido B del componente de copolímero (B) y la fracción XS soluble en xileno a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), ambos (B y XS) se refieren al peso total de (A) + (B), de 1,5 o menos, preferentemente de 1,4 o menos, en particular entre 1,5 o 1,4 y 0,8;

Índice de isotacticidad (II) del componente (A) igual o mayor que un 90%;

Una distribución del peso molecular en el componente (A) expresada por la relación  $M_w/M_n$ , medida mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) igual o mayor que 3,5, más preferentemente igual o mayor que 4 o 4,5, en particular de 5 o más.

35 La medición de GPC citada anteriormente se realiza preferentemente en 1,2,4-triclorobenceno; en detalle, las muestras se preparan a una concentración de 70 mg/50 ml de 1,2,4-triclorobenceno estabilizado (250 µg/ml BHT (NÚMERO DE REGISTRO CAS 128-37-0)); las muestras se calientan posteriormente a 170°C durante 2,5 horas para solubilizarse; las mediciones se realizan en GPCV2000 de Waters a 145°C a un caudal de 1,0 ml/min., utilizando el mismo disolvente estabilizado; se utilizan tres columnas poliméricas de laboratorio en serie (PIgel, 20µm mezclado  
40 ALS, 300 X 7,5 mm).

El proceso de polimerización para la preparación de las composiciones de la presente invención se puede llevar a cabo en forma continua o en lote, siguiendo técnicas conocidas, en fase líquida, en presencia de un diluyente inerte o no, o en una fase gaseosa, o con técnicas de líquido-gas mezclados.

45 Los tiempos y temperaturas de la polimerización no son críticos y ventajosamente se encuentran en un intervalo de 0,5 a 5 horas y de 50°C a 90°C, respectivamente.

La polimerización del propileno para formar el componente (A) se produce en presencia de etileno o de alfa-olefinas  $CH_2=CHR$  donde R es un alquilo con 2 a 8 carbonos, como por ejemplo, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, y octeno-1 o combinaciones de estos.

La copolimerización del etileno y propileno para formar componentes (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>) se puede producir en presencia de un dieno, conjugado o no, como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etilideno-norborneno-1.

Cuando está presente, el dieno está presente en una cantidad entre un 0,5 y un 10% en peso respecto del peso del componente en cuestión (a saber, (b<sup>I</sup>) o (b<sup>II</sup>)).

5 En particular, las composiciones se pueden preparar con un proceso de polimerización secuencial de conformidad con la reivindicación 5 llevado a cabo en al menos tres etapas, una o más para la síntesis del componente (A), las otras para la síntesis de los componentes (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>), se utiliza al menos una etapa independiente para preparar cada uno de (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>). La polimerización en las etapas posteriores se produce en presencia del polímero obtenido y el catalizador utilizado en las etapas anteriores.

10 La regulación del peso molecular se realiza mediante el uso de reguladores de peso molecular comúnmente utilizados, por ejemplo, hidrógeno y ZnEt<sub>2</sub>. Como se mencionó, la polimerización se puede producir en fase líquida, fase gaseosa o fase líquida-gaseosa.

15 Por ejemplo, es posible preparar el componente (A) en una etapa de copolimerización utilizando propileno líquido como diluyente y componentes (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>) en las siguientes etapas de copolimerización en fase gaseosa, sin etapas intermedias excepto por la desgasificación parcial del propileno.

Preferentemente, todos los componentes (A), (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>) se preparan mediante la ejecución de la copolimerización en fase gaseosa. No es fundamental el orden en que se preparan los componentes.

20 La temperatura de reacción en la(s) etapa(s) de polimerización para la preparación del componente (A) y en la(s) etapa(s) para preparar los componentes (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>) puede ser igual o diferente y generalmente oscila entre 40°C y 90°C, preferentemente entre 50°C y 80°C para la preparación del componente (A) y entre 40°C y 70°C para la preparación de los componentes (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>).

25 La presión de una etapa única, si se lleva a cabo en un monómero líquido, es la que compete con la presión del vapor del propileno líquido en la temperatura de funcionamiento utilizada, y se modifica con la sobrepresión del monómero y el hidrógeno utilizados como reguladores del peso molecular y posiblemente por la presión del vapor de la pequeña cantidad de diluyente inerte utilizado para alimentar la mezcla del catalizador.

La presión de la polimerización, si se realiza en fase líquida, puede oscilar en forma indicativa entre 5 y 30 atm.

Los tiempos de residencia en relación con las tres o más etapas dependen de la relación deseada entre el componente (A), (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>), y suelen oscilar entre 15 minutos y 8 horas.

30 Dichos procesos de polimerización se realizan generalmente en presencia de catalizadores estereoespecíficos Ziegler-Natta soportados en dihaluros de magnesio.

Los catalizadores estereoespecíficos utilizados en la polimerización comprenden el producto de reacción ente:

1) un componente sólido, que contiene un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones (donador de electrones interno) soportado en un dihaluro de magnesio (preferentemente cloruro);

2) un compuesto de alquil aluminio (cocatalizador); y opcionalmente,

35 3) un compuesto donador de electrones (donador de electrones externo).

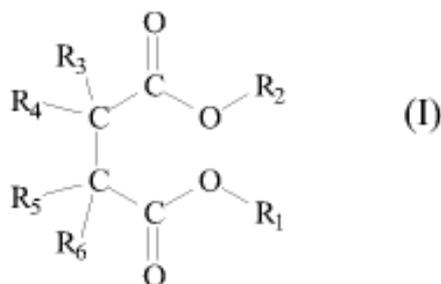
Dichos catalizadores son capaces, preferentemente, de producir un homopolímero de polipropileno que tiene un índice de isotacticidad mayor que un 90%.

El componente catalizador sólido (1) contiene como donador de electrones un compuesto seleccionado generalmente de éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos N, P y/o S, y ésteres de ácido mono- y dicarboxílico.

40 Los catalizadores que tienen las características anteriormente mencionadas son bien conocidos en la bibliografía de patentes; particularmente ventajosos son los catalizadores descritos en la patente de Estados Unidos 4,399,054 y la patente europea 45977.

Dentro de los compuestos donadores de electrones, aquellos particularmente adecuados son ésteres de ácido ftálico y ésteres de ácido succínico.

45 Los ésteres de ácido succínico adecuados están representados por la fórmula (I):



5 donde los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C1-C20 lineal o ramificado que contiene, opcionalmente, heteroátomos; los radicales  $R_3$  a  $R_6$  iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C1-C20 lineal o ramificado que contiene, opcionalmente, heteroátomos y los radicales  $R_3$  a  $R_6$  que están unidos al mismo átomo de carbono se pueden unir entre sí para formar un ciclo.

10  $R_1$  y  $R_2$  son, preferentemente, grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo C1-C8. Se prefieren particularmente los compuestos en donde  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan de alquilos primarios y en particular de alquilos primarios ramificados. Los ejemplos de grupos  $R_1$  y  $R_2$  son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Se prefieren particularmente etilo, isobutilo y neopentilo.

15 Uno de los grupos de compuestos preferidos por la fórmula (I) es aquel en donde  $R_3$  a  $R_5$  son hidrógeno y  $R_6$  es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo que tiene entre 3 y 10 átomos de carbono. Otro grupo de compuestos preferido entre aquellos de fórmula (I) es aquel en donde al menos dos radicales de  $R_3$  a  $R_6$  son diferentes de hidrógeno y se seleccionan de un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, o alquilarilo lineal o ramificado C1-C20, que contiene opcionalmente heteroátomos. Se prefieren particularmente los compuestos en donde los dos radicales diferentes de hidrógeno se unen al mismo átomo de carbono. Además, se prefieren, particularmente, los compuestos en donde al menos dos radicales diferentes de hidrógeno se unen a diferentes átomos de carbono, es decir,  $R_3$  y  $R_5$  o  $R_4$  y  $R_6$ .

20 Otros donadores de electrones particularmente adecuados son 1,3-diéteres, como se ilustra en las solicitudes de patente europea publicadas EP-A-361 493 y 728769.

Como cocatalizadores (2), se utilizan preferentemente los compuestos de trialquil aluminio, como Altrietilo, Al-triisobutilo y Al-tri-n-butilo.

25 Los compuestos donadores de electrones (3) que se pueden utilizar como donadores de electrones externos (agregados al compuesto de Al-alquilo) comprenden los ésteres de ácido aromático (como benzoatos de alquilo), compuestos heterocíclicos (como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 2,6-diisopropilpiperidina) y en particular, compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR (donde R es un radical hidrocarburo). Los 1,3-diéteres previamente mencionados son adecuados para uso como donadores externos. En el caso en que el donador interno sea uno de los 1,3-diéteres, se podrá omitir el donador externo.

30 Los catalizadores pueden entrar en contacto previo con pequeñas cantidades de olefina (prepolimerización), manteniendo el catalizador en suspensión en un disolvente hidrocarburo, y polimerizando a temperaturas entre temperatura ambiente y 60°C, produciendo así una cantidad de polímero entre 0,5 y 3 veces el peso del catalizador.

El funcionamiento también puede tener lugar en monómero líquido, produciendo, en este caso, una cantidad de polímero hasta 1000 veces el peso del catalizador.

35 Otros catalizadores que se pueden utilizar en el proceso de conformidad con la presente invención son catalizadores tipo metaloceno, como se describe en USP 5,324,800 y EP-A-0 129 368; son particularmente ventajosas los bis-indenilo metalocenos unidos, descritos por ejemplo en USP 5,145,819 y EP-A-0 485 823. Otra clase de catalizadores adecuados son los llamados catalizadores de geometría limitada, como se describe en EP-A-0 416 815 (Dow), EP-A-0 420 436 (Exxon), EP-A-0 671 404, EP-A-0 643 066 y WO 91/04257. Estos compuestos de metaloceno se pueden utilizar en particular para producir los componentes (b<sup>i</sup>) y (b<sup>ii</sup>).

40 Las composiciones de la presente invención también pueden contener aditivos, rellenos y pigmentos utilizados comúnmente para polímeros de olefina, como por ejemplo, agentes nucleantes, aceites de extensión, rellenos minerales y pigmentos orgánicos e inorgánicos.

45 Las composiciones de poliolefina de la presente invención encuentran aplicación de conformidad con las reivindicaciones 6 y 7, particularmente en los campos de extrusión de lámina, moldeo por soplado y termoformado, en particular, como se indicó anteriormente, para usos como capas cutáneas y películas automáticas.

La práctica y las ventajas de la presente invención se divulgan a continuación en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos son meramente ilustrativos y no pretenden limitar el alcance permisible de la invención.

Los siguientes métodos analíticos se utilizan para caracterizar las composiciones poliméricas.

- Índice de fluidez: ASTM-D 1238, condición L.
- 5 ○ [ $\eta$ ] viscosidad intrínseca: determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C.
- Contenido de etileno: Espectroscopia I.R.
- Brillo: método ASTM D 523 (lámina extruida de 1mm, medida con un ángulo de 60°)
- Bordes A y D: ISO 868
- Módulo de flexión: ISO 178 (placa moldeada por compresión con un espesor de 4mm)
- 10 ○ Tensión al rompimiento: ISO 527 (lámina extruida de 1mm)
- Elongación al rompimiento: ISO 527 (lámina extruida de 1mm)
- Resistencia al desgarro: ISO 6383

#### Fracciones de xileno solubles e insolubles

- 15 Se introdujeron 2,5 g de polímero y 250 cm<sup>3</sup> de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se elevó en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida se mantuvo bajo reflujo y agitación durante otros 30 minutos. El matraz cerrado se mantuvo durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termoeestático a 25°C durante 30 minutos. El sólido formado se filtró en un papel de filtrado rápido. Se vertieron 100 cm<sup>3</sup> del líquido filtrado en un contenedor de aluminio
- 20 previamente pesado que se calentó en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno, para remover el disolvente mediante evaporación. El contenedor se mantuvo en un horno a 80°C al vacío hasta obtener el peso constante. Posteriormente, se calculó el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

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

#### Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1

- El componente catalizador sólido utilizado en la polimerización es un componente catalizador Ziegler-Natta altamente estereoespecífico soportado en cloruro de magnesio, que contiene aproximadamente un 2,2% en peso de titanio y diisobutilftalato como donador interno, preparado por analogía con el método descrito en el Ejemplo 3 de la solicitud de patente europea publicada 395083.
- 30

#### Sistema catalizador y tratamiento de prepolimerización

- Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente entró en contacto con trietil aluminio (TEAL) y dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS) a -5°C durante 5 minutos, en una relación en peso TEAL/DCPMS igual que aproximadamente 5 y en dicha cantidad que la relación en peso del componente catalizador sólido/TEAL fuera igual que 5.
- 35

El sistema catalizador se sometió posteriormente a prepolimerización manteniéndolo en suspensión en propileno líquido a 25°C durante aproximadamente 30 minutos antes de introducirlo en el primer reactor de polimerización.

#### Polimerización

- Se produjo un copolímero de propileno (componente (A)) en un primer reactor de polimerización de fase gaseosa mediante la introducción en un sistema catalizador prepolimerizado de flujo continuo y constante, de hidrógeno (utilizado como regulador del peso molecular) y propileno y etileno en el estado gaseoso.
- 40

El copolímero de polipropileno producido en el primer reactor se descargó en un flujo continuo y, después de purgarse de monómeros no reactivos, se introdujo, en un flujo continuo, en un segundo reactor de polimerización de fase gaseosa, junto con flujos de hidrógeno, etileno y propileno en estado gaseoso en cantidades constantes.

- 45 El polímero proveniente del segundo reactor se descargó en un flujo continuo y, después de purgarse de monómeros no reactivos, se introdujo, en un flujo continuo, en un tercer reactor de polimerización de fase gaseosa, junto con flujos de hidrógeno, etileno y propileno en estado gaseoso en cantidades constantes.

## ES 2 630 155 T3

En el segundo reactor y en el tercer reactor se produjeron copolímeros de propileno/etileno (componentes (b<sup>I</sup>) y (b<sup>II</sup>)). Las condiciones de polimerización, la relación molar de los reactivos y la composición de los copolímeros obtenidos se muestran en la Tabla 1.

5 Las partículas poliméricas que salieron del tercer reactor se sometieron a un tratamiento de vapor para remover los monómeros reactivos y las sustancias volátiles y posteriormente se secaron.

Las partículas poliméricas se mezclaron con estabilizadores usuales en un extrusor de hélice doble Berstorff ZE 25 (relación longitud/diámetro de las hélices: 33) y extruyeron en atmósfera de nitrógeno en las siguientes condiciones:

Velocidad de rotación:	250 rpm;
Producido del extrusor:	6-20 kg/hora;
Temperatura de fusión:	200-250 °C.

10 Las características relacionadas con las composiciones poliméricas, informadas en la Tabla 2, se obtienen de mediciones realizadas en el polímero extruido. A los efectos de la comparación, la Tabla 2 informa las propiedades de una composición de poliolefina (Ejemplo comparativo 1C) preparada mediante polimerización secuencial y que comprende:

A) un 31% en peso de un copolímero aleatorio de propileno con etileno, que contiene aproximadamente un 3,5% en peso de etileno;

15 B) un 69% en peso de un copolímero de propileno elastomérico con etileno, que contiene aproximadamente un 27% en peso de etileno.

Tabla 1

Ejemplo N.º		1
1er reactor		
Temperatura	°C	75
Presión	barg	16
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> -	mol.	0,093
C <sub>2</sub> -/(C <sub>2</sub> - + C <sub>3</sub> -)	mol.	0,034
División	% en peso	29
Contenido de C <sub>2</sub> - (copolímero)	% en peso	3,5
MFR	g/10'	52
2do Reactor (componente (b <sup>I</sup> ))		
Temperatura	°C	65
Presión	barg	18
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -	mol.	0,024
C <sub>2</sub> -/(C <sub>2</sub> - + C <sub>3</sub> -)	mol.	0,14
División	% en peso	30
Contenido de C <sub>2</sub> - (copolímero)	% en peso	25
3er Reactor (componente (b <sup>II</sup> ))		
Temperatura	°C	65
Presión	barg	18
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> -	mol.	0,09

ES 2 630 155 T3

C2-/(C2- + C3-)	mol.	0,5
División	% en peso	41
Contenido de C2- (copolímero)	% en peso	70
Notas: C3- = propileno; C2- = etileno; división = cantidad de polímero producido en el reactor en cuestión; contenido de C2- (copolímero) = contenido de etileno respecto del copolímero preparado en el reactor en cuestión.		

Tabla 2

Ejemplo N.º		1	1C
MFRL	g/10'	0,5	0,6
Xileno soluble	% en peso	56,2	64
Contenido de C2-	% en peso	37	19,7
X.S.I.V.	dl/g	4	3,2
Borde A		>90	>90
Borde D		30,8	32
Módulo de flexión	MPa	81	80
Tensión de rotura MD/TD	MPa	18,2/14,7	21,4/20,3
Elongación de rotura MD/TD	%	800/880	723/762
Resistencia al desgarro MD/TD	N	64,3/61,2	68,5/71,7
Brillo	%	5,5	73,5
Notas: X.S.I.V = viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno; MD = dirección de la máquina; TD = dirección transversal			

**REIVINDICACIONES**

1. La composición de poliolefina que comprende, en porcentaje en peso:
  - 5 A) entre un 10% y un 50% de un copolímero de propileno con uno o más comonómeros seleccionados de etileno y alfa-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  donde R es un alquilo con 2 a 8 carbonos, donde el copolímero contiene entre un 1% y un 8% de comonómero(s) (como se determina mediante espectroscopía LR);
  - 10 B) entre un 50% y un 90% de copolímeros ( $b^I$ ) y ( $b^{II}$ ), donde los dos copolímeros son copolímeros de etileno y propileno, opcionalmente con cantidades menores de un dieno, donde el copolímero ( $b^I$ ) contiene entre un 18% y un 40% de etileno, el copolímero ( $b^{II}$ ) contiene entre un 55% y un 85% de etileno y la relación en peso ( $b^I$ )/( $b^{II}$ ) oscila entre 0,2 y 2;
  - 15 en cuya composición el componente de copolímero ( $b^I$ ) está presente en cantidades de un 15% o más con respecto del peso total de (A) + (B), la relación en peso  $C_{2^{II}}/C_{2^I}$  del contenido  $C_{2^{II}}$  de etileno en el componente de copolímero ( $b^{II}$ ) y del contenido  $C_{2^I}$  de etileno en el componente de copolímero ( $b^I$ ) es de 1,8 o más, y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de la fracción de XS soluble en xileno a temperatura ambiente, referida al peso total de (A) + (B), es de 2 dl/g o más, determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C.
2. La composición de poliolefina de la reivindicación 1, que tiene un valor de MFR entre 0,01 y 10g/10 min. Medida de conformidad con ASTM-D 1238, condición L.
3. La composición de poliolefina de la reivindicación 1, que tiene valores del módulo de flexión iguales o menores que 200 MPa, medidos de conformidad con ISO 178 (placa moldeada por compresión con un espesor de 4mm).
- 20 4. La composición de poliolefina de la reivindicación 1, que tiene valores del Borde D iguales o menores que 40 , medidos de conformidad con ISO 868.
- 25 5. El proceso de polimerización para preparar la composición de poliolefina de la reivindicación 1, que comprende al menos tres etapas secuenciales, donde los componentes (A), ( $b^I$ ) y ( $b^{II}$ ) se preparan en etapas posteriores independientes, funcionando en cada etapa, excepto por la primera etapa, en presencia del polímero formado y el catalizador utilizado en la etapa anterior.
6. Los artículos manufacturados, que comprenden la composición de olefina de la reivindicación 1.
7. Los artículos manufacturados de la reivindicación 6, en la forma de láminas extruídas, capas cutáneas automáticas, artículos o películas moldeadas por soplado.