

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 321**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2013 PCT/EP2013/069304**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044687**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2013 E 13762854 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2898017**

54 Título: **Copolímero aleatorio de propileno-etileno**

30 Prioridad:

19.09.2012 EP 12185072

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

21.08.2017

73 Titular/es:

**INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle, Vaud, CH**

72 Inventor/es:

VION, JEAN-MARC ROLAND GHISLAIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 630 321 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 aleatorio de propileno-etileno

La presente invención se relaciona con composiciones de poliolefina termoplásticas y con artículos obtenidos a partir de las mismas. En particular, las composiciones descritas aquí más adelante son adecuadas para la producción de artículos moldeados que tienen buena rigidez y buenas propiedades de impacto, y también tienen buena transparencia.

Los homopolímeros de propileno tienen una alta resistencia al calor y sustancias químicas, así como propiedades mecánicas beneficiosas. Sin embargo, es necesario mejorar otras propiedades de homopolímeros de propileno tales como resistencia al impacto, particularmente a baja temperatura, flexibilidad/rigidez, claridad o neblina para aplicaciones específicas.

Se sabe que las propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto o propiedades ópticas se pueden mejorar mediante copolimerización de propileno con etileno u otras alfa-olefinas. Si estos comonomeros se distribuyen aleatoriamente dentro de la cadena polimérica, se obtiene un copolímero aleatorio de propileno. Los copolímeros aleatorios de propileno pueden usarse en aplicaciones de moldeo por soplado, moldeo por inyección y extrusión de película para la preparación de materiales tales como envasado de alimentos, embalaje médico y productos de consumo. Para aplicaciones específicas, pueden ser necesarias incorporaciones de grandes cantidades de comonomero en el polipropileno, por ejemplo para proporcionar un material que tiene mayor resistencia al impacto, y también una mayor flexibilidad y suavidad: se sabe que la incorporación de comonomero reduce la rigidez. Además, las propiedades ópticas así como la capacidad de sellamiento se mejoran en polipropilenos que tienen un contenido en comonomero más alto.

Se sabe por la técnica anterior que las buenas propiedades organolépticas son altamente deseables para los artículos que se van a usar en contacto con los alimentos y que esto se consigue minimizando la generación y liberación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. El documento WO 03/046021 describe composiciones termoplásticas de poliolefina adecuadas para producir artículos moldeados por inyección que tienen un bajo nivel de fragmentos extraíbles en hexano; dichas composiciones que incluyen en su aspecto más amplio, un polímero de propileno que tiene un índice de flujo de fusión MFR de 3-30 g/10 min, que comprende 50-90% en peso de un copolímero de propileno que contiene 1-7% en peso de unidades derivadas de etileno y 10-50% en peso de un copolímero de propileno que contiene 8-40% en peso de unidades derivadas de etileno. El MFR del polímero de propileno final se obtiene sometiendo a degradación peroxídica una composición precursora que tiene un valor MFR inferior. Sin embargo, se sabe que el procedimiento de degradación peroxídica o "craqueo" resulta en compuestos que tienen propiedades organolépticas más pobres, así como una menor rigidez.

El documento EP18873173A divulga un copolímero de polipropileno aleatorio que tiene un MFR de 70-150 g/10 min, que contiene típicamente 1-7% en peso de comonomero de etileno y que puede ser bimodal. Se establece que el copolímero puede obtenerse por viscorreducción (es decir, degradación o craqueo) de un copolímero de propileno a una relación de viscorreducción de 6.5-15. No se divulga ningún otro método para obtener tales MFR elevados.

Como se ha indicado anteriormente, aunque la degradación (viscorreducción o craqueo) es una forma bien conocida de aumentar el MFR de un copolímero de polipropileno, tiene ciertas desventajas en el sentido que resulta en propiedades organolépticas más pobres, así como a una menor rigidez. Además, obviamente implica un paso de procedimiento adicional, y a veces dos pasos de procedimiento adicionales si se requiere un procedimiento de retención posterior para mejorar las propiedades organolépticas.

La propia solicitud PCT/EP2012/054259 divulga copolímeros aleatorios que comprenden 60-85% en peso de un copolímero de propileno y de 0.1 a 2% en peso de unidades derivadas de etileno; y 15-40% en peso de un copolímero de propileno y de 7 a 17% en peso de unidades derivadas de etileno, la composición que tiene un contenido total de etileno de 3 a 4.5% en peso, MFR de 10 a 120 g/10 min. En esta solicitud se establece que cuando el MFR es de 50 a 120 g/10 min, se prefiere que el MFR del polímero de propileno final se obtiene sometiendo al polímero a degradación, mientras que en el caso en que el MFR es de 10 a 60 g/10 min, se prefiere que la composición no se haya sometido a ninguna forma de degradación con el fin de aumentar el valor de MFR.

El documento WO 2006/082144 divulga un polímero de propileno que tiene un MFR de 20-40 g/10 min que no se ha obtenido por degradación y que comprende en su aspecto más amplio 75-95% en peso de un copolímero de propileno que contiene 0.5-3% en moles de unidades derivadas de etileno y 5-25% en peso de un copolímero de propileno que contiene 25-45% en moles de unidades derivadas de etileno.

El documento WO2010100098 divulga copolímeros de propileno aleatorios con un bajo nivel de olor y sabor que contienen 2.5 - 5% en peso de comonomero de etileno y tienen un MFR de 25-100 g/10 min. Se hacen mediante un procedimiento que no implica degradación. Sin embargo, sólo se divulgan composiciones monomodales. Las composiciones bimodales o multimodales, que contienen dos o más copolímeros de propileno-etileno, pueden tener un mejor equilibrio de propiedades mecánicas así como mejores propiedades organolépticas. Además, han reducido la viscosidad del polvo en alto contenido de MFR y total de etileno.

Hemos encontrado ahora que se pueden obtener composiciones de copolímeros de propileno multimodal que tienen un MFR alto sin necesidad de ningún paso de degradación. Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de copolímero aleatoria que comprende

5 (A) 60-85% en peso de un copolímero de propileno y de 0.1 a 2% en peso de unidades derivadas de etileno y que tiene un rata de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de desde 60 a 200 g/10 min; y

(B) 15-40% en peso de un copolímero de propileno y de 7 a 17% en peso de unidades derivadas de etileno,

10 dicha composición que tiene un contenido total de etileno de 3 a 4.5% en peso, y un valor de rata de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de desde 60 a 150 g/10 min, preferiblemente de más de 60 pero no superior a 150 g/10 min, la composición que no ha sido sometida a ninguna forma de tratamiento posterior al reactor que aumente su rata de flujo de fusión en más de 5 g/10 min, y preferiblemente no se ha sometido a ninguna forma de tratamiento posterior al reactor que aumente su rata de flujo de fusión en más de 10 g/10 min.

Debido a que las composiciones de la invención no han sido sometidas a ninguna forma de degradación para aumentar el MFR, pueden estar en la forma de un polvo.

15 Preferiblemente, las composiciones de la invención no han sido sometidas a ninguna forma de tratamiento posterior al reactor con ya sea peróxido u oxígeno.

20 Las composiciones de la invención tienen un excelente equilibrio de resistencia al impacto y rigidez, así como buena resistencia térmica y velocidad de cristalización, particularmente comparadas con composiciones similares que contienen más etileno en la fracción (A) y que tienen un MFR inferior. La mayor diferencia en el contenido de etileno entre los dos bloques en comparación con composiciones tales como las divulgadas en el documento EP 2042552A aumentan la rigidez de la composición, que lleva a una mayor separación de fases de los bloques pero también a una cristalización más rápida, asegurando así que la rigidez es controlada cada vez más por la matriz (A), que tiene un contenido relativamente bajo de etileno en comparación con (B).

25 El MFR relativamente alto también resulta en una buena capacidad de procesamiento, lo cual es particularmente importante para el moldeo por inyección. El equilibrio del contenido de etileno en las dos fracciones también resulta en propiedades ópticas relativamente buenas, mientras que el equilibrio de MFR entre las dos fracciones- relativamente alto en la fracción más cristalina (A) y relativamente bajo en la fracción más elástica (B)- puede conducir a niveles más bajos de extractables de hexano.

30 El valor de la rata de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 es de 60 a 150 g/10 min, preferiblemente más de 60 pero no superior a 150 g/10 min, y preferiblemente de 70 a 130 g/10 min. El MFR más preferido es de 80 a 120 g/10 min.

35 La distribución de peso molecular, Mw/Mn medida por cromatografía de permeación en gel, de la fracción (A) es preferiblemente de 3.5 o más y más preferiblemente de 4 o más. Esto puede mejorar la rigidez y el procesamiento en el moldeo por inyección. La distribución aparente del peso molecular y los promedios asociados, no corregidos para la ramificación de cadena larga, se determinaron por Cromatografía de Permeación de Gel (o Exclusión de Tamaño) de acuerdo con ISO16014-1, ISO 16014-2 y 16014-4, que usan un PL 220 de Polymer Laboratories con 4 columnas WATERS STYRAGEL HMW 6E de 30 cm de longitud y 1 columna de protección Waters Styragel 4.6 x 30 mm y un detector diferencial de refractómetro. El disolvente usado fue 1,2,4 triclorobenceno a 150°C, estabilizado con BHT, de 0.2 g/litro de concentración. Se prepararon soluciones de polímero de 0.8 g/litro de concentración a 150°C durante dos horas sin agitación. El volumen de inyección nominal se fijó en 400 µl y la rata de flujo nominal fue de 1 ml/min. Se construye una calibración relativa usando 13 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Estándar de PS	Peso molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000
9	43 700
10	18 600
11	10 900

ES 2 630 321 T3

12	6 520
Estándar de PS	Peso molecular
13	2 950

El volumen de elución, V, se registra para cada estándar PS. El peso molecular de PS se convierte a continuación en equivalente de PP usando los siguientes parámetros de Mark Houwink: $K_{PS} = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ dl g}^{-1}$; $\alpha_{PS} = 0.67$; $K_{PP} = 1.56 \cdot 10^{-4} \text{ dl g}^{-1}$; $\alpha_{PP} = 0.76$.

- 5 La curva de calibración $M_w P_p = f(V)$ se ajusta con una ecuación lineal de primer orden: todos los cálculos se realizan con el software Empower 2 de Waters.

La fracción (A) está preferiblemente presente en la composición en una cantidad de 65-83% en peso, y más preferiblemente de 68-82% en peso.

- 10 La rata de flujo de fusión de la fracción (A) es preferiblemente de 70 a 150 g/10 min, más preferiblemente de 80 a 130 g/10 min.

La proporción de la rata de flujo de fusión de (A) a la rata de flujo fusión de la composición está entre 1.0 y 2.0, preferiblemente entre 1.0 y 1.7, más preferiblemente entre 1.1 y 1.5.

La fracción (B) está preferiblemente presente en la composición en una cantidad de 17-35% en peso, y más preferiblemente de 18-32% en peso.

- 15 El contenido de unidades derivadas de etileno en la fracción (A) es preferiblemente 0.3-1.7% en peso, y más preferiblemente 1.0-1.7% en peso.

El contenido de unidades derivadas de etileno en la fracción (B) es preferiblemente 9-16% en peso, y más preferiblemente 9-13% en peso.

- 20 La proporción de unidades derivadas de etileno en la fracción (B) (en% en peso) a las unidades derivadas de etileno en la fracción (A) (en% en peso) está entre 2 y 9, preferiblemente entre 4 y 9 y más preferiblemente entre 5 y 8.

- 25 El contenido de etileno tanto de la fracción (A) como de la composición total se mide mediante FTIR. La proporción de la fracción (B) en la composición final se determina comparando el nivel de residuos de catalizador en la fracción (A) con aquella en la composición final (es decir, la fracción (A) + fracción (B)), suponiendo que dicha fracción (B) está libre de residuos de catalizador, ya que no se ha añadido ningún catalizador adicional durante la producción de la fracción (B). De forma similar, el contenido de etileno en la fracción (B) se calcula en base a la proporción de la fracción (B), el contenido de etileno de la fracción (A) y el contenido de etileno de la composición final.

La fracción (A) tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca $\eta(A)$ de 0.6-1.3 dg/l, preferiblemente 0.7-1.2 dg/l y más preferiblemente 0.7-1.0 dg/l.

La viscosidad intrínseca se midió de acuerdo con los principios de ISO1628-1, en tetralina a 135°C.

- 30 La composición de la invención tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca η de 0.6- 1,0 dg/l, más preferiblemente 0.7-1.0 dg/l y lo más preferiblemente 0.7-09 dg/l.

- 35 La proporción de viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B), $\eta(A)/\eta(B)$, antes de cualquier tratamiento de degradación, es preferiblemente 0.6-1.25, más preferiblemente 0.65-1,1 y lo más preferiblemente 0.7-0.9. La viscosidad intrínseca de la fracción (B) se calcula a partir de las viscosidades intrínsecas medidas de la fracción (A) y de toda la composición, y la fracción en peso medida de (B), $w(B)$, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$[\eta(B)w(B)]/100 = \eta(\text{comp}) - [1-w(B)/100]\eta(A)$$

Las composiciones de la presente invención tienen preferiblemente una resistencia al impacto (Izod con muesca de acuerdo con ISO 180/1 A o Charpy con muesca de acuerdo con ISO179/1eA) de al menos 4.5 kJ/m² a 23°C o al menos 2.5 kJ/m² a 0°C.

- 40 Las composiciones de la presente invención tienen preferiblemente un módulo de flexión (medido de acuerdo con ISO 178) de al menos 1100 MPa.

Las composiciones de la presente invención preferiblemente tienen valores de neblina medidos en una placa moldeada por inyección de 2 mm debajo de 45%. Los valores de neblina se miden usando un medidor de neblina "Haze-Guard plus" de BYK Garder referido como en ASTM-D1003.

- La temperatura de cristalización (T_c) de las composiciones de la invención, como se midió por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con una tasa de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, está preferiblemente por encima de 121°C , más preferiblemente por encima de 123°C y lo más preferiblemente por encima 125°C . Esto puede representar una ventaja significativa en el procesamiento del material mediante moldeo por inyección, donde un tiempo de enfriamiento más corto puede permitir un tiempo de ciclo más corto en el procedimiento.
- 5 En la composición de la presente invención, el fragmento de extractables de hexano es preferiblemente inferior a 5.5% en peso, en particular inferior a 4.5% en peso. La fracción de extractable de hexano se determina de acuerdo con el método 177 de la FDA, sección 1520, Anexo B) sobre polímero formado en películas de $100\ \mu\text{m}$ de espesor.
- 10 Los polímeros de propileno y las composiciones poliméricas de propileno usadas para los artículos de la presente invención también pueden contener aditivos comúnmente empleados en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizantes a la luz, estabilizantes térmicos, agentes de nucleación, agentes clarificantes, colorantes y rellenos. En particular, la adición de agentes de nucleación produce una mejora considerable de importantes propiedades físico-mecánicas, tales como el módulo de flexión, la temperatura de distorsión térmica (HDT), la resistencia a la tensión en la producción y transparencia.
- 15 Ejemplos de agentes de nucleación son benzoato de p-tert-butilo y 1,3- y 2,4-dibencilidenosorbitoles, y 1,2,3-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenilo) metileno]-nonitol.
- Los agentes de nucleación se añaden preferiblemente en cantidades que varían desde 0.05 a 2% en peso, más preferiblemente entre 0.1 a 1% en peso y lo más preferiblemente desde 0.15% a 0.5% en peso con respecto al peso total.
- 20 El agente clarificador está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de 0.01 a 0.6% en peso, preferiblemente 0.1 a 0.5% en peso y más preferiblemente de 0.2 a 0.4% en peso. Un ejemplo de un agente de clarificación es Millad NX-8000.
- La adición de cargas inorgánicas, tales como talco, carbonato de calcio y fibras minerales, también trae consigo una mejora de algunas propiedades mecánicas, tales como el módulo de flexión y el HDT. El talco también puede tener un efecto de nucleación.
- 25 Los copolímeros aleatorios de propileno de la invención se pueden preparar bajo condiciones de procedimiento conocidas por la persona experta en la técnica para la preparación de copolímeros aleatorios. Se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno se produzca en un procedimiento que comprende los siguientes pasos:
- (i) preparar en una primera etapa un primer copolímero aleatorio de propileno, y
- 30 (ii) transferir el copolímero aleatorio de propileno a una segunda etapa donde se continúa la (co)polimerización para preparar otro copolímero aleatorio de propileno. Con el procedimiento definido anteriormente, se puede producir un copolímero aleatorio de propileno/mezcla de copolímero aleatorio de propileno.
- Por consiguiente, otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para producir un copolímero aleatorio de propileno, que comprende los pasos de:
- 35 (i) realizar una copolimerización de propileno y etileno en una primera etapa para producir un primer copolímero aleatorio de propileno, y
- (ii) transferir el primer copolímero aleatorio a una segunda etapa, opcionalmente en un reactor diferente de la primera etapa, donde se continúa la copolimerización para preparar un segundo copolímero aleatorio de propileno,
- 40 en el que el polímero final que sale de la segunda etapa tiene un MFR de 60-150 g/10 min antes de cualquier procesamiento posterior.
- Se prefiere que el segundo copolímero aleatorio se haga en un reactor separado del primer copolímero. Alternativamente, es posible hacer el segundo copolímero aleatorio en otra parte del mismo reactor que el usado para fabricar el primer copolímero. Esto requiere generalmente una concentración suficientemente alta de comonomero e hidrógeno para ser obtenida en esa parte del reactor.
- 45 Los copolímeros aleatorios de propileno de la invención se producen ventajosamente en la fase gaseosa. Los procedimientos de polimerización de olefinas en fase gaseosa o en fase de vapor se divulgan generalmente en "Polypropylene Handbook" pp. 293-298, Hanser Publications, NY (1996) y se describen más detalladamente en "Simplified Gas-Phase Polypropylene Process Technology" presentada en Petrochemical Review, Marzo de 1993.
- 50 Un sistema de reactor en fase gaseosa puede funcionar como un reactor de flujo continuo en el que un producto no está sujeto a mezclado posterior a medida que pasa a través del reactor, de tal modo que las condiciones en una parte del reactor pueden ser diferentes de las condiciones en otra parte del reactor. Un ejemplo de un sistema de flujo continuo sustancialmente es un sistema de lecho subfluidizado, agitado, horizontal, tal como se describe en los documentos US 3957448; US 3965083; US 3971768; US 3970611; US 4129701; US 4101289; US 4130699; US

4287327; US 4535134; US 4640963; US 4921919, US 6069212, US 6350054; y US 6590131. Se prefiere que el sistema de reactor usado para fabricar las composiciones de la presente invención funcione como un reactor de flujo continuo.

5 El término "reactor de flujo continuo" se refiere a reactores para conducir un procedimiento de flujo de fluido continuo sin mezcla forzada a una tasa de flujo tal que la mezcla se produce sustancialmente sólo transversalmente a la corriente de flujo. La agitación de la corriente del procedimiento puede ser deseable, particularmente cuando están presentes componentes en partículas; si se hace, la agitación se llevará a cabo de tal manera que no haya sustancialmente ninguna mezcla posterior. No se puede lograr un flujo continuo perfecto porque la difusión siempre conducirá a alguna mezcla, siendo el régimen de flujo del procedimiento turbulento, no laminar. Dado que en la
10 práctica no se alcanzan condiciones de flujo continuo perfectas, a veces se describe que un sistema de reactor de flujo continuo funciona bajo condiciones de flujo continuo sustancialmente. Dependiendo de las condiciones del procedimiento de fabricación, pueden controlarse diversas propiedades físicas de los polímeros olefínicos. Las condiciones típicas que se pueden variar incluyen temperatura, presión, tiempo de residencia, concentraciones de componentes de catalizador, concentraciones de modificador de control de peso molecular (tal como hidrógeno) y similares.

15 El sistema catalizador usado en el procedimiento de la invención es preferiblemente un sistema catalizador Ziegler-Natta. Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta típicos contienen un componente de metal de transición (típicamente IUPAC, un metal del Grupo 4-6), preferiblemente un componente que contiene titanio, junto con un compuesto organometálico tal como una especie de aluminio-alquilo. Un componente típico y preferido que contiene titanio es un compuesto de haluro de titanio, en base a tetrahaluro de titanio o trihaluro de titanio, que puede estar soportado o combinado con otro material. Estos sistemas son ahora bien conocidos en la técnica. El componente de metal de transición sólido también contiene típicamente un compuesto donador de electrones para promover la estereoespecificidad. El componente de catalizador de polimerización de olefina que contiene titanio soportado se
20 forma usualmente mediante reacción de un haluro de titanio (IV), un compuesto donador de electrones orgánicos y un compuesto que contiene magnesio. Opcionalmente, dicho producto de reacción que contiene titanio soportado puede tratarse o modificarse adicionalmente mediante tratamiento químico adicional con especies adicionales de donante de electrones o ácidos Lewis.

25 Compuestos que contienen magnesio adecuados incluyen haluros de magnesio; el producto de reacción de un haluro de magnesio tal como cloruro de magnesio o bromuro de magnesio con un compuesto orgánico, tal como un alcohol o un éster de ácido orgánico, o con un compuesto organometálico de metales de los Grupos 1, 2 ó 13; alcoholatos de magnesio; o alquilos de magnesio.

30 Los sistemas catalizadores de titanio soportados sólidos adecuados se describen en los documentos US 4866022, US 4988656, US 5013702, US 4990479 y US 5159021.

35 En un catalizador soportado típico útil para preparar los copolímeros de propileno de la presente invención, la proporción molar de magnesio a titanio puede variar de 1:1 a 30:1, más preferiblemente de 10:1 a 20:1. Los componentes internos donadores de electrones se incorporan típicamente en el componente de catalizador sólido, soportado en una cantidad total que varía hasta aproximadamente 1 mol por mol de titanio en el compuesto de titanio. Las cantidades típicas de donante interno son de 0.01 a 1 moles por mol de titanio.

40 El componente sólido que contiene titanio preferiblemente 1-6% en peso de titanio, 10-25% en peso de magnesio y 45-65% en peso de halógeno. Los componentes catalizadores sólidos típicos contienen 1-3.5% en peso de titanio, 15-21% en peso de magnesio y desde 55 - 65% en peso de cloro.

45 Los compuestos donadores de electrones internos preferidos incluyen ésteres de ácidos aromáticos. Se prefieren donadores de electrones de ácidos mono- y dicarboxílicos y ácidos mono- y dicarboxílicos aromáticos halógenos, hidroxilo, oxo-, alquilo-, alcoxi-, arilo- y ariloxi-sustituídos. Entre estos, los ésteres alquilo de ácidos benzoico y halobenzoico en los que el grupo alquilo contiene 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, tales como benzoato de metilo, bromobenzoato de metilo, benzoato de etilo, clorobenzoato de etilo, bromobenzoato de etilo, benzoato de butilo, benzoato de isobutilo, benzoato de hexilo y benzoato de ciclohexilo. Otros ésteres preferibles incluyen p-anisato de etilo y p-toluato de metilo. Un éster aromático especialmente preferido es un éster de dialquiltalato en el que el grupo alquilo contiene desde aproximadamente dos a aproximadamente diez átomos de carbono. Ejemplos de éster de ftalato preferido son diisobutilftalato, dietilftalato, etilbutilftalato y d-n-butilftalato. Otros donantes internos
50 útiles son compuestos dietéricos sustituidos, ésteres de ácido succínico sustituido, ácido glutárico sustituido, ácido malónico sustituido y ácidos fumárico o maleico sustituidos.

55 El componente de cocatalizador preferiblemente es un compuesto de organoaluminio que está libre de halógenos. Compuestos adecuados de organoaluminio libre de halógeno incluyen, por ejemplo, compuestos de alquilaluminio de la fórmula AlR_3 , donde R representa un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA) y triisobutilaluminio (TIBA).

Los donadores de electrones orgánicos útiles como modificadores externos para el mencionado sistema cocatalizador son compuestos orgánicos que contienen oxígeno, silicio, nitrógeno, azufre y/o fósforo. Tales

compuestos incluyen ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, silanos, aminas, óxidos de amina, amidas, tioles, ácidos minerales, derivados de calcogenuros organometálicos de sulfuro de hidrógeno, diversos ésteres y amidas de ácido fosfórico, y similares. También pueden usarse mezclas de donantes de electrones orgánicos.

- 5 Los materiales donadores de electrones externos particularmente preferidos incluyen compuestos de silicio orgánicos, tales como silanos que tienen la fórmula $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}'_{4-n}$, donde R y R' se seleccionan independientemente de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y cicloalquilo y $n=1\text{-}4$. Preferiblemente, los grupos R y R' se seleccionan independientemente de grupos alquilo C_2 a C_6 , cicloalquilo y heteroalquilo tales como etilo, isobutilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, dialquilamino y similares. Los ejemplos de silanos adecuados incluyen tetraetoxisilano (TEOS), dicitoclopentildimetoxisilano (DCPDMS), diisopropildimetoxisilano (DIPDMS), diisobutildimetoxisilano (DIBDMS), isobutilisopropildimetoxisilano (IBIPDMS), isobutilmetildimetoxisilano (IBMDMS), ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS), di-tert-butildimetoxisilano (DTBDMS), n-propiltriethoxisilano (NPTEOS), isopropiltriethoxisilano (IPTEOS), octiltriethoxisilano (OTEOS), dietilaminotriethoxisilano (DEATEOS) y similares. El uso de compuestos orgánicos de silicio como donadores de electrones externos se describe, por ejemplo, en los documentos US 4218339; US 4395360; US 4328122; y US 4473660.

15 La capacidad estereorreguladora y la respuesta de hidrógeno de un donador externo dado están típicamente inversamente relacionadas. Por ejemplo, el donante DIPDMS tiene una respuesta de hidrógeno sustancialmente menor que el donante TEOS, pero produce un nivel significativamente mayor de estereorregularidad que TEOS. Debido a que el DIPDMS es más estereorregulador, a una presión de hidrógeno de reactor igual DIPDMS proporcionará al polímero un mayor nivel de cristalinidad y mayor peso molecular, y por lo tanto menor MFR, que el menor donante TEOS estereorregulador. Típicamente, los alquiltrialcoxi silanos y especialmente los alquiltriethoxisilanos demuestran un nivel más alto de respuesta al hidrógeno y una menor capacidad estereorreguladora. De forma similar, dialquil o dicitoclopentildimetoxisilanos, tales como DIBDMS, DCPDMS y DIPDMS, son más estereodirigentes. Además, un alquil silano ramificado produce típicamente un efecto más estereodireccional que un alquil silano no ramificado.

20 Son particularmente preferidos silanos que tienen la fórmula $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ o $\text{Si}(\text{OR})_4$, donde R y R' se seleccionan independientemente de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, cicloalquilo y heteroalquilo. Un grupo R preferente para el silano es etilo. También pueden usarse mezclas de silanos.

30 Un sistema catalizador típico para la polimerización o copolimerización de alfa olefinas se forma combinando un catalizador o componente de catalizador que contiene magnesio o titanio soportado y un compuesto de alquil aluminio como cocatalizador, junto con al menos un modificador externo que típicamente es un donador de electrones y, preferiblemente, es un silano. Por lo tanto, para el procedimiento de la presente invención, un sistema catalizador particularmente preferido comprende un catalizador Ziegler-Natta, un compuesto de alquil aluminio como cocatalizador y un silano como modificador externo. Se prefiere que el componente sólido que contiene magnesio o titanio se añada al primer reactor de un sistema de múltiples reactores en conjunción con el componente cocatalizador de aluminio-alquilo y componentes modificadores adicionales, pero separados de éste. La separación del catalizador y de los componentes de cocatalizadores es deseable para evitar la polimerización si el monómero está presente en las líneas de alimentación del catalizador. Típicamente, los componentes de catalizadores se inyectan en un reactor de polimerización en fase gaseosa en monómero líquido.

40 Los detalles de los catalizadores preferidos también se pueden encontrar en el documento US 4988656.

Las composiciones de la presente invención son adecuadas para fabricar artículos moldeados por inyección, que pueden ser usados como recipientes, por ejemplo para alimentos y bebidas, o tapas y cierres, artículos de laminación por extrusión y fibras hiladas por fusión.

45 Los artículos moldeados por inyección pueden prepararse por procedimientos bien conocidos. Las capas laminadas por extrusión y las fibras hiladas por fusión tienen típicamente espesores o diámetros en el caso de fibras que varían de 10 a 25 μm .

Las fibras hiladas por fusión pueden ser de componentes mono o múltiples, por ejemplo fibras bicomponentes. En fibras multicomponentes, la composición de la presente invención puede disminuir la temperatura de unión de la fibra o aumentar su suavidad.

50 Ejemplos

Las composiciones de acuerdo con la invención se prepararon en un reactor de polimerización continua de dos reactores. Cada uno de los dos reactores era un reactor cilíndrico horizontal que medía 2.7 m en diámetro y 16 m en longitud que contenía un agitador horizontal. Un sistema de intercambio de gas entre etapas estaba situado entre los dos reactores que eran capaces de capturar el primer producto de polimerización del reactor, siendo ventilado para eliminar el primer gas del reactor, y luego rellenado con gas fresco. Este sistema de intercambio gaseoso estaba presente con el fin de conservar diferentes composiciones de gas en cada etapa del reactor. Ambos reactores estaban equipados con un puerto de escape de gas para reciclar el gas del reactor a través de un condensador y de

ES 2 630 321 T3

vuelta a través de una línea de reciclaje a boquillas en el reactor y se usó propileno líquido como líquido de enfriamiento para ayudar a controlar la temperatura de la reacción de polimerización.

5 La polimerización se inició mediante la introducción en el primer reactor de un componente catalítico que contenía titanio soportado con alta actividad producido de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento US 4988656 a través de una boquilla de adición de catalizador enjuagada con propileno líquido. El modificador de organosilano y una solución de cocatalizador de trialkilaluminio (TEA) se alimentaron separadamente al primer reactor a través de diferentes boquillas de adición líquidas enjuagadas con propileno líquido. Durante la polimerización, el polvo polimérico activo se capturó del primer reactor y se expuso a una serie de pasos de ventilación y re-presurización de gas, antes de ser añadido al segundo reactor. Se alimentó hidrógeno a cada reactor con el fin de conseguir la rata

10 flujo de fusión en polvo deseado (MFR). El etileno y el propileno se alimentaron por separado con el fin de mantener la proporción deseada de los dos gases.

El Ejemplo Comparativo 1 se degradó entonces peroxidicamente usando 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, comercialmente conocido como Trigonox 301.

Tabla 1

Ejemplo		1	2	Comp 1
TEA/Donante	g/g	2.1	2.1	2.1
TEA/Catalizador	g/g	2.1	2.1	2.1
Componente A				
Temperatura	°C	66	66	66
Presión	MPa	2.3	2.3	2.3
H2/(C2+C3)	mol/mol	0.062	0.068	0.038
C2/C3	mol/mol	0.006	0.006	0.06
MFR	g/10min	109	122	44
C2(A)	% en peso	1.5	1.5	1.6
Componente B				
Temperatura	°C	66	66	66
Presión	MPa	2.2	2.2	2.2
H2/(C2+C3)	mol/mol	0.0348	0.0385	0.024
División	% en peso	26.6	25.6	28.2
C2(B)	% en peso	10.5	9.9	10.1
C2/C3	mol/mol	0.0296	0.0284	0.0308
Composición final (ex-reactor)				
MFR	g/10min	88	99.8	42
C2(tot)	% en peso	3.9	3.65	4
η (completo)	dg/l	0.89	0.85	1.14
η_A	dg/l	0.82	0.78	1.13
η_A / η_B		0.75	0.74	0.96
Formulación				
Irganox 1010	% en peso	0.04	0.04	0.04
Irganox 168	% en peso	0.08	0.08	0.08
Estearato de calcio	% en peso	0.05	0.05	0.05
Millad NX8000	% en peso	0.2	0.2	0.2
GMS90	% en peso	1.2	1.2	1.2
Trigonox 301	% en peso	-	-	0.02
Propiedades (después de la formación de pellas)				
MFR	g/10min	81.5	98.4	80
Mod de flexión 23°C	MPa	1195	1250	1066

ES 2 630 321 T3

Charpy 23°C	kJ/m ²	5.4	4.7	4.6
Izod 23°C	kJ/m ²	5	4.7	4.5
Izod 0°C	kJ/m ²	3.7	3.6	3.4
Neblina 2mm	%	26.2	27.1	26.5
Extractables de hexano (50°C)	% en peso	3.1	2.9	3
Temperatura de cristalización 20°C/min	°C	126.1	125.5	125.9

5 Para las composiciones de la invención, las propiedades significativas son rigidez, resistencia al impacto, propiedades ópticas (neblina) y propiedades organolépticas (extractables de hexano). Los Ejemplos anteriores muestran que las composiciones de la invención tienen un buen equilibrio de todas estas propiedades. Por ejemplo, el equilibrio de rigidez y resistencia al impacto se mejora. Para un valor comparable o incluso más alto de resistencia al impacto Charpy/Izod, el módulo de flexión es más del 10% mayor en los Ejemplos de la invención que en el ejemplo comparativo. Ya que el contenido de etileno del Ejemplo 1 es sólo 0.1% en peso menor que el del Ejemplo Comparativo, esta mejora no es claramente debido a ello, y es de hecho un resultado directo de la ausencia de cualquier procedimiento de degradación.

REIVINDICACIONES

1. Composición de copolímero aleatorio de propileno que comprende
 - (A) 60-85% en peso de un copolímero de propileno y de 0.1 a 2% en peso de unidades derivadas de etileno y que tiene un valor de rata de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de desde 60 a 200 g/10 min; y
 - (B) 15-40% en peso de un copolímero de propileno y de 7 a 17% en peso de unidades derivadas de etileno, dicha composición que tiene un contenido total de etileno de 3 a 4.5% en peso, y un valor de rata de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) de más de 60 a 150 g/10 min, la composición que no ha sido sometida a ninguna forma de tratamiento post-reactor que aumente su rata de flujo de fusión en más de 5 g/10 min.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un valor de rata de flujo de fusión de 70 a 130 g/10 min.
3. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que está en la forma de un polvo.
4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) está presente en una cantidad de 65-83% en peso, preferiblemente de 68-82% en peso.
5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (B) está presente en una cantidad de 17-35% en peso, preferiblemente de 18-32% en peso.
6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de unidades derivadas de etileno en la fracción (A) es 0.3-1.7% en peso, preferiblemente 1.0-1.7% en peso.
7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de unidades derivadas de etileno en la fracción (B) es 9-16% en peso, preferiblemente 9-13% en peso.
8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) tiene una viscosidad intrínseca $\eta(A)$ de 0.6-1.0 dg/l, preferiblemente de 0.7-0.95 dg/l y más preferiblemente de 0.75-0.9 dg/l.
9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la viscosidad intrínseca η de la composición es 0.7-1.0 dg/l, preferiblemente 0.75-0.95 dg/l y más preferiblemente 0.8-0.9 dg/l.
10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción de viscosidad intrínseca de las fracciones (A) y (B), $\eta(A)/\eta(B)$ es 0.6-1.25, más preferiblemente 0.65-1.1 y lo más preferiblemente 0.7-0.9.
11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fragmento de extractables de hexano, determinado de acuerdo con el método 177 de la FDA, sección 1520, Anexo B) sobre polímero formado en películas de 100 μm de espesor, es menor que 5.5% en peso.
12. Artículo moldeado por inyección fabricado a partir de una composición de acuerdo como define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Procedimiento para producir una composición de copolímero aleatorio de propileno como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende los pasos de:
 - (i) realizar una copolimerización de propileno y etileno en una primera etapa para producir un primer copolímero aleatorio de propileno, y
 - (ii) transferir el primer copolímero aleatorio a una segunda etapa, opcionalmente en un reactor diferente de la primera etapa, donde se continúa la copolimerización para preparar un segundo copolímero aleatorio de propileno, en el que el polímero final que sale de la segunda etapa tiene un MFR de 60-150 g/10 min antes de cualquier procesamiento posterior.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la copolimerización se realiza en presencia de un sistema de catalizador que comprende un catalizador Ziegler-Natta, un compuesto de alquil aluminio como cocatalizador y un silano como modificador externo.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el silano tiene la fórmula $\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}'$ o $\text{Si}(\text{OR})_4$, donde R y R' se seleccionan independientemente de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y cicloalquilo.