

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 296**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2011 PCT/US2011/039247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11156262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2011 E 11727052 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2580281**

54 Título: **Copolímeros de impacto de propileno de alto impacto, de alta rigidez**

30 Prioridad:

10.06.2010 US 797717

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**W.R. GRACE & CO. - CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US**

72 Inventor/es:

CHOU, CHAI-JING

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 670 296 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

Copolímeros de impacto de propileno de alto impacto, de alta rigidez

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a copolímeros de impacto de polipropileno que tienen rigidez mejorada y buenas propiedades de impacto.

10 Antecedentes y sumario de la invención

Los copolímeros de impacto de propileno (ICP) se usan comúnmente en una variedad de aplicaciones en las que la fuerza y resistencia al impacto son deseadas, tales como piezas de automóviles moldeadas y extruidas, aparatos domésticos, equipaje y muebles.

15 Los homopolímeros de propileno o copolímeros aleatorios a base de propileno que tienen alta cristalinidad con frecuencia son inadecuados para tales aplicaciones por sí mismos, debido a que son demasiado quebradizos y tienen baja resistencia al impacto, mientras que los copolímeros de impacto de propileno están específicamente diseñados para aplicaciones tales como estas.

20 Los copolímeros de impacto de propileno son normalmente una mezcla íntima de una fase continua de homopolímero de propileno cristalino o copolímero aleatorio y fase gomosa dispersa de copolímero de etileno-propileno. En general, la fase continua es conocida por proporcionar propiedades tales como rigidez y la fase dispersa proporciona propiedades de resistencia al impacto.

25 El documento US 2007/0037914 se refiere a piezas para automóviles formadas a partir de composiciones de poliolefinas termoplásticas cargadas (TPO).

30 En general, se ha observado que las propiedades de rigidez y resistencia al impacto tienden en direcciones opuestas, de manera que la rigidez aumenta, la resistencia al impacto disminuye y viceversa. Sería deseable desarrollar composiciones que muestren una rigidez mejorada sin degradar el desempeño de resistencia al impacto.

35 La presente invención se refiere a una composición de este tipo. Específicamente, un aspecto de la presente invención es un copolímero de impacto de polipropileno que comprende: una matriz y una fase dispersa. La matriz comprende un homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina que comprende más de un 50 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno. La matriz tendrá una cristalinidad relativamente alta, de un 50 % o superior. El homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina tiene una MWD entre 4 y 8, tal como se obtiene normalmente usando catalizadores de Ziegler-Natta. La fase dispersa en el copolímero de impacto comprende un copolímero de etileno-propileno que comprende de un 50 a un 65 % en peso de unidades derivadas de un monómero de etileno. La fase dispersa comprende de un 40 20 a un 50 por ciento en peso del copolímero de impacto de polipropileno.

En un primer aspecto se proporciona un copolímero de impacto de polipropileno que comprende:

- 45 (a) una matriz que comprende un homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina que comprende más de un 50 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno, el homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio de propileno/ alfa-olefina que tiene una MWD (medida por CPG) entre 4 y 8;
en el que dicha matriz tiene una cristalinidad de al menos un 50 %;
- 50 (b) una fase dispersa que comprende un copolímero de etileno-propileno que comprende de un 50 a un 65 % en peso de unidades derivadas de un monómero de etileno;
en el que la fase dispersa comprende de un 20 a un 50 por ciento en peso del copolímero de impacto de polipropileno.

55 Preferentemente, la fase dispersa comprende desde un 30 a un 40 por ciento en peso del copolímero de impacto de polipropileno. Preferentemente la matriz comprende un homopolímero de polipropileno. Preferentemente la matriz tiene una MWD entre 4 y 6.

Preferentemente la matriz es un copolímero aleatorio de polipropileno/alfa-olefina que comprende más de un 90 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno.

60 Preferentemente, la matriz es un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina en el que la alfa olefina es etileno. Preferentemente la matriz tiene una cristalinidad superior a un 60 %. Preferentemente el polímero disperso comprende al menos un 50 % en peso de etileno. Preferentemente el copolímero de impacto de polipropileno tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238-01) de desde 1 hasta 50 g/10 min (230 °C/2,16 kg). Preferentemente el copolímero de impacto de polipropileno ha sido visco-reducido y la relación de visco-reducción es superior o igual a 2, más preferentemente la relación de visco-reducción es superior o igual a 4.

65

Descripción detallada de la invención

Métodos analíticos:

5 A menos que se indique de otra manera, en la presente invención se usan los siguientes métodos analíticos:

El módulo de flexión se determina de acuerdo con la norma ASTM D790-00 Método 1, usando un espécimen de ASTM D 638 sometido a prueba a 1,3 mm/min.

10 Los pesos moleculares (Mn, Mw y Mz) y distribuciones de peso molecular Mw/Mn (también denominadas "MWD") y Mz/Mw se miden por CPG de acuerdo con el método analítico de Cromatografía de Permeación en Gel (CPG) para propileno. Los polímeros se analizan en una unidad de cromatografía de permeación en gel (CPG) de alta temperatura serie PL-220 equipada con un detector de refractómetro y cuatro columnas PLgel Mixed A (20 µm) (Polymer Laboratory Inc.). La temperatura de horno se fija a 150 °C y las temperaturas de las zonas calientes y tibias del automuestreador están a 135 °C y 130 °C respectivamente. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno purgado con nitrógeno (TCB) que contiene ~ 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT). La velocidad de flujo es de 1,0 ml/min y el volumen de inyección era de 200 µl. Una concentración de muestra de 2 mg/ml se prepara al disolver la muestra en TCB purgado con N2 y precalentado (que contiene 200 ppm de BHT) durante 2,5 h a 160 °C con agitación suave.

20 El conjunto de columna de CPG se calibra haciendo pasar veinte patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (MW) de los patrones varía desde 580 hasta 8.400.000 g/mol, y los patrones estaban contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,005 g en 20 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol y 0,001 g en 20 ml de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 150°C durante 30 min con agitación. Las mezclas de patrones estrechas se hacen pasar en primer lugar y en orden de componente de peso molecular más alto decreciente para minimizar el efecto de degradación. Una calibración de peso molecular logarítmica se genera usando un ajuste polinomial de cuarto orden como una función de volumen de elución. Los pesos moleculares de polipropileno equivalentes se calculan usando la siguiente ecuación con coeficientes de Mark-Houwink notificados para polipropileno (Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, y A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)) y poliestireno (E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)):

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

35 en la que M_{pp} es MW equivalente de PP, M_{PS} es MW equivalente de PS, $\log K$ y los valores de a de los coeficientes de Mark-Houwink para PP y PS se enumeran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Polímero	A	log K
Polipropileno	0,725	-3,721
Poliestireno	0,702	-3,900

40 La resistencia al impacto Izod se mide de acuerdo con la norma ASTM D 256.

El índice de fluidez (MFR) se mide de acuerdo con el método de prueba de la norma ASTM D 1238-01 a 230° con un peso de 2,16 kg para polímeros a base de propileno.

45 Los solubles de xileno (XS) se miden de acuerdo con el siguiente procedimiento: se disuelven 0,4 g de polímero en 20 ml de xilenos con agitación a 130 °C durante 30 minutos. La solución se enfría entonces hasta 25 °C y después de 30 minutos se separa por filtración la fracción de polímero insoluble. El filtrado resultante se analiza mediante análisis de polímero de inyección de flujo usando una columna Viscotek ViscogEL H-100-3078 con fase móvil de THF que fluye a 1,0 ml/min. La columna se acopla a un conjunto de detector triple Viscotek modelo 302, con dispersión de luz, funcionando los detectores de viscosímetro y refractómetro a 45 °C. La calibración del instrumento se mantuvo con patrones de poliestireno Viscotek PolyCAL™.

El punto de fusión se determina por DSC, norma ASTM D3418.

55 La resistencia térmica (HDT) se determina de acuerdo con la norma ASTM D648.

Et (% en peso de etileno total en el copolímero de impacto de propileno) se mide mediante un método bien conocido notificado por S. Di Martino y M. Kelchtermans "Determination of the Composition of Ethylene-Propylene Rubbers

Using ^{13}C -NMR Spectroscopy" J. of Applied Polymer Science, v 56, 1781-1787 (1995).

El contenido en caucho amorfo en el copolímero de impacto puede evaluarse generalmente disolviendo el copolímero de impacto en xileno. La cantidad de solubles de xileno mide, mediante el método de Viscotek (descrito anteriormente), más un 2 % en peso, corresponde a la cantidad de fase de caucho dispersa (Fc) en el copolímero de impacto.

Ec (% en peso de contenido en etileno en la fase dispersa) se calcula como $E_c = E_t \cdot 100 / F_c$.

Los copolímeros de impacto de propileno (en ocasiones denominados "ICP") de esta invención comprenden al menos dos componentes principales, la matriz y la fase dispersa. La matriz es preferentemente un homopolímero de propileno isotáctico, aunque pueden usarse pequeñas cantidades de un comonomero para obtener propiedades particulares. Normalmente, tales copolímeros de la matriz contienen un 10 % en peso o menos, preferentemente menos de un 6 % en peso o menos, de comonomero tal como etileno, buteno, 1-hexeno o 1-octeno. De la manera más preferente, se usa menos de un 4 % en peso de etileno. La inclusión de comonomero da como resultado normalmente un producto con menor rigidez pero con mayor resistencia al impacto en comparación con los copolímeros de impacto en los que la matriz es homopolímero de polipropileno.

Las características de la matriz de los copolímeros de impacto puede determinarse generalmente a partir de un análisis de la porción insoluble de xileno de la composición de copolímero de impacto, mientras que las características de la fase dispersa son atribuibles a la porción soluble de xileno.

El material de polímero usado en la matriz de los copolímeros de impacto de la presente invención tiene preferentemente una distribución de peso molecular relativamente amplia Mw/Mn ("MWD"), es decir, de 4,0 a aproximadamente 8, preferentemente superior a de 4 a aproximadamente 7, más preferentemente desde 4,5 hasta 6. Estas distribuciones de peso molecular se obtienen en ausencia de visco-reducción usando peróxido u otro tratamiento post-reactor diseñado para reducir el peso molecular. En general, los polímeros que tienen una MWD mayor dan como resultado copolímeros de impacto que tienen una mayor rigidez pero menos resistencia al impacto.

El polímero de matriz tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (Mw, tal como se determina por CPG) de al menos 200.000, preferentemente al menos 300.000 y un punto de fusión (Pf) de al menos 145 °C, preferentemente al menos 155 °C, más preferentemente al menos 152 °C, y de la manera más preferente al menos 160 °C.

Otro parámetro importante del polímero de matriz es la cantidad de solubles de xileno (XS) que contiene. El polímero de matriz de esta invención se caracteriza por tener bajo XS, preferentemente inferior a un 3 % en peso, más preferentemente inferior a un 2 % en peso, incluso más preferentemente inferior a un 1,5 % en peso.

La fase dispersa para su uso en los copolímeros de impacto de la presente invención comprende copolímero de propileno/etileno, en la que el copolímero de propileno/etileno está compuesto por de un 50 a un 65 % en peso de unidades derivadas de un monómero de etileno. En alguna aplicación puede ser preferible que el copolímero de propileno/etileno comprenda más de un 50 % de unidades derivadas de un monómero de etileno.

El copolímero de propileno/etileno para su uso como la fase dispersa en la presente invención preferentemente tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn ("MWD"), de al menos 2,5, preferentemente 3,5, y de la manera más preferente 4,5 o superior. Estas distribuciones de peso molecular se obtendrán en ausencia de visco-reducción o peróxido u otro tratamiento post-reactor diseñado para reducir el peso molecular. El copolímero de propileno/etileno tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (Mw tal como se determina por CPG) de al menos 100.000, preferentemente al menos 150.000, y de la manera más preferente al menos 200.000.

Aunque estos productos de polipropileno de impacto pueden producirse combinando en fundido los componentes de polímero individuales, se prefiere que sean preparados en reactor. Esto se logra convenientemente polimerizando propileno en un primer reactor y transfiriendo el polipropileno altamente cristalino desde el primer reactor hasta un reactor secundario, donde el propileno y etileno se copolimerizan en presencia de material altamente cristalino. Tales productos de "grado reactor", teóricamente pueden interpolimerizarse en un reactor, pero más preferentemente se forman usando dos reactores en serie. Los copolímeros de impacto finales tal como se obtienen del reactor o reactores, sin embargo, pueden combinarse con otros diversos componentes incluyendo otros polímeros.

El índice de fluidez ("MFR") preferido de los copolímeros de impacto de la presente invención depende del uso final deseado pero se encuentra normalmente en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 dg/min hasta aproximadamente 200 dg/min, más preferentemente desde aproximadamente 5 dg/min hasta aproximadamente 100 dg/min. De manera significativa pueden obtenerse, altos MFR, es decir, superiores a 50 dg/min. MFR se determina mediante un procedimiento convencional tal como ASTM-1238 Cond. L (230 °C/ 2,16 kg). Otra ruta conocida para un producto de alto MFR implica tratamiento químico, es decir, visco-reducción (tratamiento con peróxido) de un copolímero heterofásico de PP fundido. Los copolímeros de impacto de la presente invención comprenden

generalmente desde aproximadamente un 50 % hasta aproximadamente un 80 % en peso de la matriz y desde aproximadamente un 20 % hasta aproximadamente un 50 % en peso de la fase dispersa, preferentemente desde aproximadamente un 60 % hasta aproximadamente un 70 % en peso de la matriz y desde aproximadamente un 30 % hasta aproximadamente un 40 % de la fase dispersa.

5 El contenido en comonomero global (preferentemente etileno) del copolímero de impacto total se encuentra preferentemente en el intervalo de desde aproximadamente un 10 % hasta aproximadamente un 35 % en peso, más preferentemente desde aproximadamente un 12 % hasta aproximadamente un 28 % en peso, incluso más preferentemente desde aproximadamente un 15 % hasta aproximadamente un 25 % en peso de comonomero.

10 Puede incorporarse una variedad de aditivos al copolímero de impacto para diversos fines, tal como se conoce en general en la técnica. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizadores, antioxidantes, cargas, colorantes, agentes de nucleación y agentes de desmoldeo.

15 Los copolímeros de impacto de esta invención pueden prepararse convenientemente mediante procesos de polimerización convencionales tales como un proceso de dos etapas aunque es concebible que puedan producirse en un único reactor. Cada etapa puede llevarse a cabo independientemente o bien en la fase gaseosa o bien la fase de suspensión líquida. Por ejemplo, la primera etapa puede realizarse en una fase gaseosa o en una fase de suspensión líquida. Preferentemente, los copolímeros de impacto de esta invención se producen en reactores múltiples, preferentemente dos o tres, que funcionan en serie. La fase dispersa se polimeriza preferentemente en un segundo reactor, de fase gaseosa.

20 En una realización alternativa, el material de polímero usado para la matriz se prepara en al menos dos reactores con el fin de obtener fracciones con un índice de fluidez variable. Se ha descubierto que esto mejora la procesabilidad de los copolímeros de impacto.

25 Tal como es conocido generalmente en la técnica, puede añadirse hidrógeno a cualquiera de los reactores para controlar el peso molecular, la viscosidad intrínseca y el índice de fluidez (MFR). La composición de la fase de caucho dispersa se controla (normalmente en el segundo reactor) mediante la relación de etileno/propileno y la cantidad de hidrógeno.

A modo de ejemplo, y no como limitación, se proporcionarán ahora ejemplos de la presente divulgación.

Ejemplos

35 Se preparó una primera serie de copolímeros de impacto de propileno en una configuración de reactor dual en la que el polímero de matriz se preparó en un primer reactor de fase gaseosa y entonces el contenido del primer reactor se pasan a un segundo reactor de fase gaseosa. El contenido en etileno en la fase de caucho (Ec) y la cantidad de la fase dispersa (Fc) para cada ICP se notifica en la Tabla 1 a continuación. Se usan condiciones de reacción típicas para preparar estos copolímeros de impacto. El índice de fluidez de los gránulos después del segundo reactor para cada uno de estos materiales es aproximadamente de 1,4 g/10 min. Los gránulos de polvo se quiebran de manera que el material quebrado tiene un índice de fluidez objetivo de alrededor de 8 g/10 minutos, usando Trigonox301 como agente de visco-reducción que contiene peróxido en una extrusora de doble husillo corrotatorios de 30 mm. Un empaquetamiento antioxidante y agente nucleador típicos, benzoato de sodio 800 ppm, se añaden a todos los ejemplos durante la visco-reducción.

50 Las muestras de microgránulos se moldean por inyección de acuerdo con la norma ASTM D4101 con un molde de familia de 4 cavidades. El hueso para perro moldeado resultante se usa para las pruebas de flexión e Izod. La barra recta moldeada resultante se usa para pruebas de resistencia térmica (HDT) de acuerdo con la norma D648. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 1.

Tal como se ve a partir de la Tabla, los Ejemplos 1 y 2 tienen mejor módulo de flexión, impacto Izod y resistencia térmica (HDT) que los ejemplos comparativos 1 y 2 en la mayoría de las situaciones.

55

Tabla 1

Ejemplos	1	2	Comp. 1	Comp. 2
MF (g/10 min), Rx 2	1,5	1,4	1,3	1,4
MF (g/10 min), final	10,3	6,5	9,9	7,7
Ec, % en peso	52	56	40	46
Fc, % en peso	36	37	35	35
Flex, Kpsi, 1 % módulo secante	130	125	113	119
N. Izod, ft-lb/pulgada a 23 °C	14,7	14,8	13,5	13,6
N. Izod, ft-lb/pulgada a 0 °C	13,7	14,1	13,5	13,7
N. Izod, ft-lb/pulgada a -20 °C	12,7	13,9	12,8	13,0
HDT, °C	85	85	78	80

ES 2 670 296 T3

Se prepara una segunda serie de copolímeros de impacto de propileno tal como se describe anteriormente, excepto porque los gránulos de polvo se quiebran hasta alrededor de 12 MF tal como se ve a partir de la Tabla 2. La preparación de los materiales para la realización de pruebas y las pruebas en sí mismas se realizan tal como se expone anteriormente para la Tabla 1. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 2.

5 Tal como se ve a partir de esa Tabla, los Ejemplos 3 y 4 tienen mejor módulo de flexión, impacto Izod y resistencia térmica (HDT) que los Ejemplos comparativos 3 y 4 en la mayoría de las situaciones.

Tabla 2

Ejemplos	3	4	Comp. 3	Comp. 4
MF (g/10 min), Rx 2	1,5	1,4	1,3	1,4
MF (g/10 min), final	12,1	11,2	13,1	12
Ec, % en peso	52	56	40	46
Fc, % en peso	36	37	35	35
Flex, Kpsi, 1 % módulo secante	127	121	112	117
N. Izod, ft-lb/pulgada a 23 °C	13,5	13,6	13,2	13,4
N. Izod, ft-lb/pulgada a 0 °C	12,8	13,8	13,2	13,3
N. Izod, ft-lb/pulgada a -20 °C	11,4	12,9	12	12,2
HDT, °C	80	81	77	80

10

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de impacto de polipropileno que comprende:
 - 5 (a) una matriz que comprende un homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina que comprende más de un 50 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno, teniendo el homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina una MWD (medida por CPG) entre 4 y 8;
en el que dicha matriz tiene una cristalinidad de al menos un 50 %;
 - 10 (b) una fase dispersa que comprende un copolímero de etileno-propileno que comprende de un 50 a un 65 % en peso de unidades derivadas de un monómero de etileno;
en el que la fase dispersa comprende de un 20 a un 50 por ciento en peso del copolímero de impacto de polipropileno.
- 15 2. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que la fase dispersa comprende desde un 30 a un 40 por ciento en peso del copolímero de impacto de polipropileno.
3. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que la matriz comprende un homopolímero de polipropileno.
- 20 4. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que la matriz tiene una MWD entre 4 y 6.
5. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que la matriz es un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina que comprende más de un 90 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno.
- 25 6. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que la matriz es un copolímero aleatorio de propileno/alfa-olefina en el que la alfa olefina es etileno.
7. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que la matriz tiene una cristalinidad superior a un 60 %.
- 30 8. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, en el que el polímero disperso comprende al menos un 50 % en peso de etileno.
- 35 9. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, que tiene un índice de fluidez (medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238-01) de desde 1 hasta 50 g/10 min (230 °C/2,16 kg).
10. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 1, que ha sido visco-reducido y la relación de visco-reducción es superior o igual a 2.
- 40 11. El copolímero de impacto de polipropileno de la reivindicación 10, en el que la relación de visco-reducción es superior o igual a 4.