

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 103**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**B29C 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2013 PCT/EP2013/054934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135654**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13708821 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2825592**

54 Título: **Artículo médico moldeado por inyección que comprende una composición de polímero de propileno**

30 Prioridad:

**13.03.2012 EP 12159132**

**13.03.2012 US 201261610305 P**

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

**14.03.2019**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**

**Via Pontaccio 10**

**20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**DESTRO, MARA;**

**CIARAFONI, MARCO;**

**MASSARI, PAOLA y**

**SQUARZONI, STEFANO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 704 103 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

Artículo médico moldeado por inyección que comprende una composición de polímero de propileno

La presente invención se refiere a una composición de polímero de propileno que tiene un módulo de flexión mejorado, resistencia al impacto y excelentes propiedades ópticas.

- 5 Como se sabe, el polipropileno isotáctico presenta una combinación excepcional de excelentes propiedades que lo vuelven adecuado para una gran cantidad de usos.

10 Para mejorar las propiedades del polipropileno isotáctico la cristalinidad del homopolímero de propileno se disminuye mediante copolimerización del propileno con pequeñas cantidades de etileno y/o  $\alpha$ -olefinas tales como 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno. De esta manera se obtienen los denominados copolímeros de propileno cristalinos aleatorios que, en comparación con el homopolímero, se caracterizan esencialmente por una mejor flexibilidad y transparencia.

Sin embargo, los copolímeros aleatorios de propileno, aunque tienen buena transparencia, no ofrecen, especialmente a bajas temperaturas, una resistencia al impacto lo suficientemente mejor que la del homopolímero que puede usarse de manera satisfactoria para las aplicaciones enumeradas anteriormente.

15 Desde hace tiempo se conoce que la resistencia al impacto del polipropileno puede mejorarse al agregar una cantidad adecuada de copolímero de propileno-etileno elastomérico a los homopolímeros mediante mezclado mecánico o polimerización secuencial. Sin embargo, esta mejora se obtiene a expensas de la transparencia del material.

20 Para evitar este inconveniente, la patente de los Estados Unidos 4.634.740 sugiere la mezcla del polipropileno, en el estado fundido, con copolímeros de propileno-etileno obtenidos con catalizadores específicos y que tienen un contenido de etileno que varía de 70 a 85% en peso. Sin embargo, dichas composiciones presentan valores de transparencia (opacidad) básicamente comparables con los del homopolímero de propileno. Por lo tanto, dicha patente no enseña cómo obtener composiciones que tengan buena transparencia.

25 El documento EP-A-0557953, describe composiciones de poliolefina donde se obtiene un buen equilibrio de transparencia, rigidez y resistencia al impacto, incluso a temperaturas bajas, mediante la modificación de un copolímero aleatorio cristalino de propileno con las cantidades apropiadas de una mezcla mecánica que comprende un copolímero elastomérico y uno o más polímeros elegidos de LLDPE, LDPE y HDPE.

El documento WO 01/92406 describe una composición de polímero de propileno que comprende (porcentaje en peso):

A) de 70 a 90% de un copolímero aleatorio de propileno con etileno que contiene de 1 a 6% de etileno que tiene un contenido de fracción insoluble en xileno a temperatura ambiente de menos de 93;

B) de 10% a 30% de un copolímero de propileno con etileno que contiene de 8 a 18% de etileno;

30 en donde la relación entre  $(B)/C^2_B$  del porcentaje en peso de (B), con respecto al peso total de (A) y (B), y el porcentaje en peso de etileno en (B), con respecto al peso total de (B), representada en la fórmula anterior mediante  $C^2_B$ , es de 2,5 o menor. La MFR L varía de 0,5 a 50 g/10 min. Esta composición muestra una buena transparencia pero puede mejorarse ajustando las variables de la composición.

35 El solicitante encontró una composición de polímero de propileno que tiene un equilibrio particular entre los diversos parámetros para obtener valores mejorados del módulo de flexión, buenos valores de opacidad y buena resistencia al impacto.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un artículo médico moldeado por inyección que comprende una composición de polímero de propileno que comprende:

40 A) de 75%p a 95%p, preferiblemente de 75%p a 93%p, más preferiblemente de 80%p a 91%p de un copolímero aleatorio de propileno con etileno, que contiene de 3,5%p a 8,5%p, preferiblemente de 4,0%p a 5,5%p de unidades derivadas de etileno, que tienen un contenido de fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 7,1%p y 15,2%p; preferiblemente de 9,5%p a 13,2%p; y que tiene un punto de fusión más alto que 142,0°C más preferiblemente más alto que 143,0°C; incluso más preferiblemente más alto que 144,0°C medido por DSC; siendo el límite superior del punto de fusión 155,0°C preferiblemente 150,0°C más preferiblemente 148,3°C;

45 B) de 5%p a 25%p, preferiblemente de 8%p a 25%p, más preferiblemente de 11%p a 14%p de un copolímero de propileno con etileno que contiene de 8,8%p a 14,7%p de unidades derivadas de etileno;

siendo la suma de A+B 100;

en donde la velocidad de flujo en estado fundido, MFR (ISO 1133 (230°C, 2,16 kg)) varía de 0,6 g/10 min a 20,2 g/10 min; preferiblemente de 0,8 g/10 min a 5,0 g/10 min; más preferiblemente de 1,0 g/10 min a 3,2 g/10 min;

50 El término "copolímero" incluye polímeros que contienen solo propileno y etileno.

La presente invención está dotada preferiblemente con una o más de las siguientes características:

- Velocidad Intrínseca  $[\eta]$  de la fracción (de la composición general) soluble en xileno a 25°C varía de 1 a 4,5, más preferiblemente de 1,3 a 4 dl/g.

- la fracción (de la composición general) soluble en xileno a 25°C varía de 10,3%p a 18,5%p

5 - un Módulo de Flexión de la composición desnucleada mayor que 700 MPa;

- Opacidad de la composición desnucleada medida en película de 50  $\mu\text{m}$  menor que 4,1%, preferiblemente menor que 3,2%, más preferiblemente menor que 2,8%.

10 El componente A) de la composición de la presente invención es obtenible mediante la polimerización de propileno y etileno por un proceso de polimerización de fase gaseosa llevado a cabo en al menos dos zonas de polimerización interconectadas. El proceso comprende alimentar propileno y etileno a dichas zonas de polimerización en presencia de un sistema catalizador Ziegler-Natta heterogéneo altamente estereoespecífico en condiciones de reacción y recoger el producto de polímero de dichas zonas de polimerización, en cuyo proceso las partículas de polímero crecientes fluyen hacia arriba a través de una de dichas zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización rápida, dejan dicho tubo ascendente e ingresan en otra zona de polimerización (tubo descendente) a través del cual fluyen hacia abajo bajo la acción de gravedad, dejan dicho tubo descendente y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo así una circulación de polímero entre el tubo ascendente y tubo descendente, por el cual se proporcionan medios que son capaces de prevenir totalmente o parcialmente que la mezcla de gas presente en el tubo ascendente ingrese al tubo descendente y una mezcla de gas y/o líquido que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente se introduce en el tubo descendente. Este proceso se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 012 195.

Por lo tanto, al usar el proceso de polimerización descrito a continuación es posible obtener el componente de polímero A) que es multimodal en su composición, es decir, el polímero resultante contiene varias fracciones que tienen un contenido diferente de comonómeros; entre estas fracciones, las que tienen un bajo contenido de comonómeros son responsables del alto punto de fusión.

25 El componente de polímero A) puede alimentarse entonces a un reactor de fase gaseosa para la preparación en el componente B) para obtener un proceso de dos pasos.

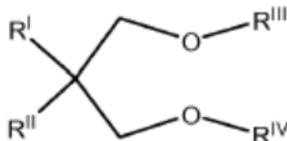
30 Dicha polimerización puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores Ziegler-Natta. Un componente esencial de dichos catalizadores es un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno y un compuesto donante de electrones, ambos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

Se agrega opcionalmente un donante externo.

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

Los catalizadores que tienen las características antemencionadas son bien conocidos en la literatura de patentes; los catalizadores descritos en la patente de los Estados Unidos 4.399.054 y Patente europea 45977 son particularmente ventajosos. Otros ejemplos pueden encontrarse en la patente de los Estados Unidos 4.472.524.

40 Los componentes catalizadores sólidos usados en dichos catalizadores comprenden, como donantes de electrones (donantes internos), compuestos seleccionados del grupo que consiste en éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos. Compuestos donantes de electrones particularmente adecuados son ésteres de ácido ftálico y 1,3-diéteres de la fórmula:



45 en donde R<sup>I</sup> y R<sup>II</sup> son iguales o diferentes y son radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o arilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>; R<sup>III</sup> y R<sup>IV</sup> son iguales o diferentes y son radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o son los 1,3-diéteres en los cuales el átomo de carbono en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica compuesta por 5, 6 o 7 átomos de carbono o por 5-n o 6-n' átomos de carbono, y respectivamente n átomos de nitrógeno y n' heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S y Si, donde n es 1 o 2 y n' es 1, 2 o 3, conteniendo dicha estructura dos o tres insaturaciones (estructura ciclopoliénica), y opcionalmente siendo condensada con otras estructuras cíclicas, o sustituida por uno o más

sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados; radicales cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y halógenos, o siendo condensada con otras estructuras cíclicas y sustituida por uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente que también pueden estar ligados a las estructuras cíclicas condensadas; conteniendo uno o más de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas opcionalmente uno o más heteroátomo(s) como sustituyentes para los átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

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

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

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

Los compuestos de Al-alquilo usados como co-catalizadores comprenden los Al-trialquilos, tales como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo y compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos A1 ligados unos a otros por medio de átomos de O o N, o grupos  $SO_4$  o  $SO_3$ .

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

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

Ejemplos de compuestos de sílice son (terc-butilo) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$ , (ciclohexilo)(metilo)Si(OCH $_3$ ) $_2$ , (ciclopentilo) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$  y (fenilo) $_2$ Si(OCH $_3$ ) $_2$  y (1,1,2-trimetilpropilo)Si(OCH $_3$ ) $_3$ . 1,3-diéteres que tienen las fórmulas descritas anteriormente también pueden usarse de manera ventajosa. Si el donante interno es uno de estos diéteres, los donantes externos pueden omitirse.

En particular, incluso si muchas otras combinaciones de los componentes de catalizadores mencionados previamente pueden permitir obtener composiciones de polímero de propileno de acuerdo con la presente invención, los terpolímeros se preparan preferiblemente usando catalizadores que contienen un ftalato como donante interno y (ciclopentilo) $_2$  Si(OCH $_3$ ) $_2$  como donante externo o los 1,3-diéteres mencionados como donantes internos. Preferiblemente dicha composición de polipropileno se obtiene con un proceso de polimerización llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el producto obtenido al poner en contacto (a) un componente catalizador sólido que tiene preferiblemente un tamaño de partícula promedio que varía de 15 a 80  $\mu$ m que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donantes de electrones uno de los cuales está presente en una cantidad de 40 a 90% en mol con respecto a la cantidad total de donantes y se selecciona de succinatos y el otro siendo seleccionado de 1,3 diéteres, (b) un compuesto de hidrocarburo de aluminio y opcionalmente (c) un compuesto donante de electrones externo.

Como se mencionó previamente, el proceso de polimerización puede llevarse a cabo en al menos dos pasos secuenciales, en donde los componentes A) y B) se preparan en pasos posteriores separados, operando en cada paso, excepto en el primer paso, en presencia del polímero formado y el catalizador usado en el paso precedente. El catalizador se agrega en general solo en el primer paso. Sin embargo su actividad es tal que se mantiene activo aún para todos los pasos posteriores.

El componente A) se prepara preferiblemente antes del componente B).

La regulación del peso molecular se lleva a cabo utilizando reguladores conocidos, hidrógeno en particular.

Al dosificar de manera apropiada la concentración del regulador de peso molecular en los pasos relevantes, se obtienen la MFR y los valores de  $[\eta]$  descritos previamente.

El proceso de polimerización completo, que puede ser continuo o por lote, se lleva a cabo siguiendo técnicas conocidas y operando en fase líquida, en presencia o no de diluyente inerte, o en fase gaseosa, o mediante técnicas líquida-gaseosa mezcladas. Es preferible llevar a cabo los pasos de copolimerización de propileno para la preparación del componente A) en el propileno líquido como diluyente y los otros pasos de polimerización en la fase gaseosa. Generalmente no hay necesidad de pasos intermedios excepto para la desgasificación de los monómeros sin reaccionar.

El tiempo, presión y temperatura de reacción con respecto a los dos pasos no son críticos. Sin embargo, es mejor si la temperatura es de 20 a 100°C. La presión puede ser atmosférica o superior.

Los catalizadores pueden ponerse en contacto previamente con pequeñas cantidades de olefinas (prepolimerización).

- Las composiciones de la presente invención también pueden obtenerse al preparar por separado dichos componentes A) y B) operando con los mismos catalizadores y básicamente en las mismas condiciones de polimerización como se explicó previamente (excepto que un proceso de polimerización completamente secuencial no se llevará a cabo, pero dichos componentes y fracciones se prepararán en pasos de polimerización separados) y luego mezclando mecánicamente dichos componentes y fracciones en el estado fundido o ablandado. Pueden usarse aparatos de mezclado convencionales, como extrusores de tornillo, en particular extrusores de doble tornillo.
- Las composiciones de la presente invención también pueden contener aditivos comúnmente empleados en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores de la luz, estabilizadores de calor, agentes de nucleación, colorantes y rellenos.
- En particular, la adición de agentes de nucleación provoca una mejora considerable en las propiedades físico-mecánicas importantes, tales como el Módulo de Flexión, Temperatura de Deformación al Calor (HDT), resistencia a la tensión en el rendimiento y transparencia.
- Ejemplos típicos de agentes de nucleación son el p-terc-butil benzoato y el 1,3- y 2,4-dibencilidenosorbitoles.
- Los agentes de nucleación se agregan preferiblemente a las composiciones de la presente invención en cantidades que varían de 0,05 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso con respecto al peso total.
- La adición de rellenos inorgánicos, tales como talco, carbonato de calcio y fibras minerales también provocan una mejora de algunas propiedades mecánicas, tales como Módulo de flexión y HDT. El talco también puede tener un efecto de nucleación.
- Las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas para la producción de artículos moldeados por inyección, en particular artículos médicos en vista de la transparencia de la composición que se mantiene incluso después de la esterilización a alta temperatura.
- Los datos se proporcionan en los siguientes ejemplos, que se brindan para ilustrar, a modo no taxativo, la presente invención.
- Ejemplos
- Velocidad de flujo en estado fundido
- Determinada de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 kg).
- Contenido de etileno de los polímeros (contenido de C2)
- El contenido de etileno se ha determinado mediante espectroscopía IR.
- El espectro de una película prensada del polímero se registra en absorbancia con respecto a los números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Las siguientes mediciones se utilizan para calcular el contenido de C2:
- a) Área ( $A_t$ ) de la combinación de las bandas de absorción entre 4482 y 3950  $\text{cm}^{-1}$  que se usa para la normalización espectrométrica del espesor de la película.
- b) Área ( $A_{C2}$ ) de la banda de absorción debido a secuencias metilénicas (vibración por agitación de  $\text{CH}_2$ ) después de una sustracción digital apropiada de un espectro de referencia del polipropileno isotáctico (IPP). El rango de 660 a 790  $\text{cm}^{-1}$ .
- Relaciones molares de los gases de alimentación
- Determinadas por cromatografía gaseosa.
- Muestras para el análisis mecánico
- Las muestras se han obtenido de acuerdo con ISO 294-2
- Módulo de flexión
- Determinado de acuerdo con ISO 178.
- Opacidad (película de 50  $\mu\text{m}$ )
- Preparación de los especímenes de película
- Se prepara una película con un grosor de 50  $\mu\text{m}$  al extrudir el polímero en una extrusora Collin de único tornillo (relación de longitud/diámetro del tornillo: 25) a una velocidad de extracción de película de 7m/min y una temperatura de fusión de 210-250°C.

## ES 2 704 103 T3

Opacidad (en película de 50 µm):

Determinada en películas moldeadas de 50 µm de grosor de la composición de prueba. La medición se lleva a cabo en una porción de 50x50 mm cortada de la zona central de la película.

5 El instrumento usado para la prueba fue un fotómetro Gardner con medidor de opacidad UX-10 equipado con una lámpara G.E. 1209 y filtro C. La calibración del instrumento se realizó llevando a cabo una medición en ausencia de la muestra (0% Opacidad) y una medición con haz de luz interceptado (100% Opacidad).

Temperatura de fusión, entalpía de fusión y temperatura de cristalización

10 Determinadas mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Una muestra que pesa  $6 \pm 1$  mg, se calienta hasta  $220 \pm 1^\circ\text{C}$  a una tasa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantiene a  $220 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 2 minutos en corriente de nitrógeno y luego se enfría a una tasa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , manteniendo así a esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego, la muestra se fusiona de nuevo a una tasa de aumento de temperatura de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $220^\circ\text{C} \pm 1$ . Se registra el barrido de fusión, se obtiene un termograma y, a partir de esto, se leen las temperaturas de fusión.

Fraciones solubles e insolubles en xileno a  $25^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente)

15 Se introducen 2,5 g de polímero y  $250 \text{ cm}^3$  de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de agua termostático a  $25^\circ\text{C}$ . El sólido formado de este modo se filtra en papel de rápida filtración.  $100 \text{ cm}^3$  del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a  $80^\circ\text{C}$  al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Se calcula entonces el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente. El porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente se considera el Índice de Isotacticidad del polímero.

Viscosidad intrínseca (I.V.)

Determinada en tetrahidronaftaleno a  $135^\circ\text{C}$ .

25 Resistencia al impacto IZOD

Determinada de acuerdo con ISO 180/1A

Fración soluble en hexano

30 Se colocan 10 g de material en un matraz de vidrio de 250 ml con un cuello de vidrio esmerilado. Se agregan 100 ml de hexano y se dejan hervir en condensador de reflujo durante 4 horas, en agitación constante. Después de enfriar en agua helada la solución se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado que mantiene la solución a  $0^\circ\text{C}$ . 20 ml del filtrado se evaporan en un plato de vidrio tarado. El residuo se seca en un horno a  $100^\circ\text{C}$  a  $105^\circ\text{C}$  durante 1 hora y luego se pesa.

Procedimiento de esterilización

35 La muestra se coloca en un autoclave de esterilización al vapor Systec DX-65 ajustado a 121 grados Celsius y 2,1 bar de presión interna de nitrógeno. Después de 20 minutos de tratamiento en el autoclave, el artículo se deja enfriar hasta la temperatura ambiente y acondicionar a la temperatura ambiente durante 48 horas antes de evaluarse.

Preparación del componente catalizador sólido A

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL, purgado con nitrógeno, 250 mL de  $\text{TiCl}_4$  se introdujeron a  $0^\circ\text{C}$ .

40 Mientras se agitaba, se agregaron 10,0 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  microesferoidal (preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 del documento USP 4.399.054) y 7,4 mmol de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. La temperatura se elevó hasta  $100^\circ\text{C}$  y se mantuvo durante 120 min. Luego, la agitación se discontinuó, se permitió que el producto sólido se asentara y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. Luego se agregaron 250 mL de  $\text{TiCl}_4$  nuevo. La mezcla se hizo reaccionar a  $120^\circ\text{C}$  durante 60 min y luego se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 mL) a  $60^\circ\text{C}$ . Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. El componente catalizador sólido resultante contenía: Ti = 3,5% en peso, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno = 18,1% en peso.

Preparación del componente catalizador sólido B

50 En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL, purgado con nitrógeno, 250 mL de  $\text{TiCl}_4$  se introdujeron a  $0^\circ\text{C}$ . Mientras se agitaba, se agregaron 10,0 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  microesferoidal que tenía un tamaño de partícula promedio de 47 µm (preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 del documento USP 4.399.054) una cantidad de dietil 2,3-diisopropilsuccinato tal como para tener una relación molar Mg/succinato de 15. La temperatura se aumentó hasta  $100^\circ\text{C}$  y se mantuvo en este valor durante 60 min. Después de que se detuvo la

5 agitación, se extrajo el líquido con sifón. Después de la extracción con sifón, se agregó  $TiCl_4$  nuevo y una cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno tal como para tener una relación molar de Mg/diéter de 30. Luego la temperatura se aumentó hasta  $110^\circ C$  y se mantuvo durante 30 minutos bajo agitación. Después de la sedimentación y extracción con sifón a  $85^\circ C$ , se agregó  $TiCl_4$  nuevo. Luego la temperatura se aumentó a  $90^\circ C$  durante 15 min. Después de la sedimentación y extracción con sifón a  $90^\circ C$  el sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a  $60^\circ C$ .

Preparación del sistema catalizador

Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, los componentes catalizadores sólidos A y B descritos anteriormente se ponen en contacto a  $15^\circ C$  durante 30 minutos con aluminio-trietilo (TEAL) y ciclohexilo-metilo-dimetoxisilano (CHMMS) usados como donante externo.

10 POLIMERIZACIÓN ejemplo 1 y ejemplo comparativo 2

Las ejecuciones de polimerización se llevaron a cabo en modo continuo en una serie de dos reactores equipados con dispositivos para transferir el producto de un reactor al otro inmediatamente a su lado. El primer reactor es un aparato de polimerización como se describe en el documento EP 1 012 195.

15 El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, tubo ascendente y tubo descendente. Se establecen condiciones de fluidización rápida en el tubo ascendente al reciclar gas del separador de gas-sólido. El producto obtenido se alimenta entonces a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. Se utilizó hidrógeno como regulador del peso molecular.

La fase gaseosa (propileno, etileno e hidrógeno) se analiza continuamente a través de cromatografía gaseosa.

20 Al final de la ejecución el polvo se descargó, se secó en un horno a  $60^\circ C$  bajo un flujo de nitrógeno y se granuló. Los parámetros de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo		1	Comp 2
Componente catalizador sólido		B	A
Componente A)	p/p	4,3	6
TEAL/donante externo			
TEAL/catalizador	p/p	8,4	7,5
Temperatura	$^\circ C$	73	72
Presión	bar-g	28	27
Tubo ascendente de retención dividida	%p	28	38
tubo descendente	%p	72	62
$C_3$ tubo ascendente	% mol.	81	76
$C_2$ tubo ascendente	% mol.	3,6	2,5
$H_2/C_3$ tubo ascendente	mol/mol	0,006	0,002
$C_2/(C_2+C_3)$ tubo ascendente	mol/mol	0,045	0,032
$C_2$ tubo descendente		1,1	
$H_2/C_3$ tubo descendente		0,006	
$C_2/(C_2+C_3)$ tubo descendente		0,012	
Componente B (reactor en fase gaseosa)			
Temperatura	$^\circ C$	75	80
Presión	Bar-g	16	15
$C_2/C_2+C_3$	mol/mol	0,08	0,085
$H_2/C_2$	mol/mol	0,363	0,15
<b><math>C_2</math>=etileno; <math>C_3</math>=propileno; <math>H_2</math>=hidrógeno</b>			

Ejemplo comparativo 3

El ejemplo comparativo 3 es el ejemplo 1 del documento WO 01/92406.

# ES 2 704 103 T3

Tabla 2 análisis del polímero

Ej.		Ejemplo 1	Ej. Comp. 2	Ejemplo comparativo 3
<u>Componente A</u>				
MFR	g/10'	1,7	1,2	1,7
C2	%	4,2	4,8	2,5
XS	%	10,9	9,2	5,3
Tm	°C	144,3	nm	nm
<u>Componente B</u>				
Cantidad de componente B	%p	14	11,4	19
Cantidad de C2 en el componente B	%p	9,0	9,0	nm
<u>Composición total</u>				
Contenido de C2	%p	4,9	5,2	5,3
Solubles en xileno	%	13,3	14,4	13,4
XSIV	dl/g	1,50	1,42	3,6
Velocidad de flujo en estado fundido	g/10'	1,83	1,1	1,30
Módulo de flexión	MPa	773	711	715
Módulo de Flexión después de esterilización	MPa	867	776	nm
Impacto Izod a 23°C	kJ/m2	18,8	38,9	nm
Impacto Izod a 0°C	kJ/m2	6,3	7,6	nm
Impacto Izod a -20°C	kJ/m2	2,9	3,4	nm
Tensión a la rotura	MPa	30,4	29,7	nm
Elongación a la rotura	%	566	470	nm
DSC Tm	°C	144,3	134,3	nm
DSC Tc	°C	95,7	89,3	nm
DSC Hm	J/g	66,5	65,0	nm
C6- extr. en granulados (farmacopea)	%	3,2	2,4	nm
Opacidad en película moldeada de 50 µm	%	2,4	2,0	8,2
Opacidad en película moldeada de 50 µm después de esterilización	%	15,5	15,8	nm
C2= etileno; C3 = propileno; nm=no medido				

De la tabla 2 resulta claramente que la composición de acuerdo con la presente invención muestra un módulo de flexión mejorado con respecto al ejemplo comparativo 1 y, más aun, una mejor opacidad en la película con respecto al ejemplo comparativo 2 que tiene el mismo contenido total de unidades derivadas de etileno (4,9 vs. 5,2).

5

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo médico moldeado por inyección que comprende una composición de polímero de propileno que comprende:
- 5 A) de 75%p a 95%p de un copolímero aleatorio de propileno con etileno que contiene de 3,5%p a 8,5%p de unidades derivadas de etileno que tienen un contenido de fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 7,1%p y 15,2%p y que tiene un punto de fusión más alto que 142,0°C;
- B) de 5%p a 25%p de un copolímero de propileno con etileno que contiene de 8,8%p a 14,7%p de unidades derivadas de etileno;
- siendo la suma de A+B 100;
- 10 en donde la velocidad de flujo en estado fundido, MFR (ISO 1133 (230°C, 2,16 kg)) varía de 0,6 g/10 min a 20,2 g/10 min.
2. El artículo médico moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición de polímero de propileno tiene una MFR de 0,8 a 5,0 g/10 min.
- 15 3. El artículo médico moldeado por inyección de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, en donde la composición de polímero de propileno tiene una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de la fracción de la composición general soluble en xileno a 25°C que varía de 1 a 4,5 dl/g.
4. El artículo médico moldeado por inyección de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la composición de polímero de propileno tiene la fracción de la composición general soluble en xileno a 25°C que varía de 10,3%p a 18,5%p.