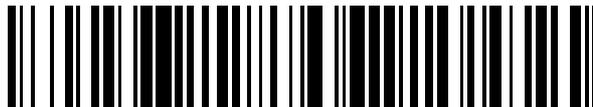


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 968**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2015 PCT/EP2015/070529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050461**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2015 E 15759474 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3201268**

54 Título: **Composición de copolímero en base a propileno para tuberías**

30 Prioridad:

01.10.2014 EP 14187259

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

08.04.2019

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CAVALIERI, CLAUDIO;
GALVAN, MONICA;
PELLEGATTI, GIAMPAOLO y
TISI, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 707 968 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

Composición de copolímero en base a propileno para tuberías

Campo de la invención

5 La presente divulgación se refiere a una composición que comprende un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno etileno heterofásico particularmente adecuado para la producción de tuberías de aguas residuales, especialmente para su uso a baja temperatura.

Antecedentes de la invención

El copolímero de propileno etileno ya es conocido en la técnica para la producción de tuberías.

10 Por ejemplo, de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 97/33117, se pueden obtener tuberías del material plástico de polipropileno que tiene alta resistencia a la deformación, alta resistencia a la presión a largo plazo, dureza mejorada así como resistencia a la rápida propagación de grietas. De acuerdo con dicho documento, la falla catastrófica de una tubería de plástico de polipropileno se evita cuando la tubería se fabrica de varias capas de diferente material plástico de polipropileno, en donde al menos una capa consiste en una distribución de peso molecular (MWD) amplia que proporciona la alta resistencia a la deformación y al menos una capa consiste en un
15 polipropileno modificado por elastómero que mejora la resistencia al impacto. Dicho propileno de MWD amplia es una mezcla de un copolímero aleatorio de propileno de peso molecular muy alto con 1-10%p de etileno o unidades de repetición de α -olefinas superiores y de un polímero de propileno de bajo peso molecular con poco (hasta 1%p) o cero comonomero.

20 Especialmente cuando se necesitan tuberías de pequeño diámetro es importante tener un espesor de pared limitado de la tubería. Esto permite obtener tuberías que contienen menos material y sobre todo mejorar la eficiencia de la tubería en términos de alimentación debido a un mayor diámetro interno. Sin embargo, cuando el espesor de la pared es más pequeño la tubería se vuelve más frágil, por lo que es necesario usar un material que tenga una alta resistencia al impacto, especialmente a baja temperatura. Más aun, el material a usar para la tubería debe tener un alto módulo de flexión para obtener tuberías rígidas. A menudo, en una composición en base a polipropileno, cuando
25 se mejora el Izod se reduce el módulo de flexión. El solicitante encontró que una pequeña cantidad de copolímeros heterofásicos que tienen ciertas características pueden agregarse al copolímero de propileno etileno para obtener un buen equilibrio entre impacto/rigidez sin comprometer básicamente la rigidez.

Compendio de la invención

Un objeto de la presente divulgación es una composición de poliolefina que comprende:

30 A) de 90,0%p a 99,0%p de un homopolímero de propileno que tiene:

- (i) un índice de polidispersidad que varía de 5 a 10
- (ii) solubles en xileno a 25°C que varían de 4,0%p a 1,0%p;
- (iii) la velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 3,5 g/10 min;

B) de 1,0%p a 10,0%p de una composición de copolímero de propileno etileno que comprende:

35 b1) de 14%p a 52%p de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 0,1%p a 4,5%p; que tiene un contenido soluble en xileno medido a 25°C más bajo que 10%p; y una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/2,16 kg, ISO 1133) que varía de 50 g/10min a 120 g/10min;

40 b2) de 48%p a 86%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 20,0%p a 55,0%p;

en donde la composición de poliolefina resultante tiene una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 4,0 g/10min; siendo la suma de las cantidades de A+B 100 y siendo la suma de las cantidades b1+b2 100.

Descripción detallada de la invención

45 Por lo tanto, un objeto de la presente divulgación es una composición de poliolefina que comprende:

A) de 90,0%p a 99,0%p; preferiblemente de 93,0%p a 98,5,0%p más preferiblemente de 98,5%p a 95,0%p de un homopolímero de propileno que tiene:

- (i) un índice de polidispersidad que varía de 5 a 10
- (ii) solubles en xileno a 25°C que varían de 4,0%p a 1,0%p; preferiblemente de 3,0%p a 2,0%p;
- 50 (iii) la velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 3,5 g/10 min; preferiblemente de 0,6 g/10 min a 2,0 g/10 min;

B) de 1,0%p a 10,0%p; preferiblemente de 1,5%p a 7,0%p; más preferiblemente de 1,5%p a 5,0%p de una composición de copolímero de propileno etileno que comprende:

b1) de 14%p a 52%p; preferiblemente de 18%p a 44%p; más preferiblemente de 22%p a 38%p de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 0,1%p a 4,5%p; que tiene un contenido soluble en xileno medido a 25°C más bajo que 10%p; preferiblemente más bajo que 8%p ; más preferiblemente más bajo que 7%p; y una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/2,16 kg, ISO 1133) que varía de 50 g/10min a 120g/10min; preferiblemente de 72 g/10min a 115 g/10min; más preferiblemente de 80 g/10min a 95 g/10min;

b2) de 48%p a 86%p preferiblemente de 56%p a 82%p; más preferiblemente de 62%p a 78%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 20,0%p a 55,0%p; preferiblemente de 28%p a 45%p; más preferiblemente de 32%p a 40%p;

en donde la composición de poliolefina resultante tiene una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 4,0 g/ 10min; preferiblemente de 0,4 g/10min a 3,0 g/10 min; más preferiblemente de 0,5 g/10 min a 2 g/10 min; siendo la suma de las cantidades de A+B 100 y siendo la suma de las cantidades b1+b2 100.

El término copolímero significa un polímero que contiene solo dos monómeros; preferiblemente propileno y etileno.

En el componente B) el componente b1) es preferiblemente un homopolímero de propileno.

En el componente B) el componente b2) es preferiblemente un copolímero de propileno etileno que tiene una viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25°C que varía de 1,5 dl/g a 3,9 dl/g; preferiblemente de 2,2 dl/g a 3,2 dl/g.

Con la composición de poliolefina de la presente divulgación es posible obtener tuberías, en particular tuberías de aguas residuales, que tienen un módulo alto y alta resistencia al impacto.

Por lo tanto, otro objeto de la presente divulgación es una tubería que comprende la composición de la presente divulgación.

El término "tubería" tal como se usa en la presente también incluye las conexiones de tubería, válvulas y todas las partes que son comúnmente necesarias para, por ejemplo, un sistema de tubería para agua caliente. También se incluyen en la definición tuberías de una o múltiples capas, donde por ejemplo una o más de las capas es una capa de metal, y que pueden incluir una capa adhesiva.

Dichos artículos pueden fabricarse a través de una variedad de procesos industriales bien conocidos en la técnica, tales como por ejemplo moldeado, extrusión y similares.

En una realización adicional de la divulgación, la composición de la presente divulgación comprende además un agente de relleno inorgánico en una cantidad que varía de 0,5 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha composición. Ejemplos típicos de dichos agentes de relleno son carbonato de calcio, sulfato de bario, bióxido de titanio y talco. Se prefieren el talco y el carbonato de calcio. Varios agentes de relleno también tienen un efecto de nucleación, tal como el talco, que también es un agente de nucleación. La cantidad de un agente de nucleación es típicamente de 0,2 a 5%p con respecto a la cantidad de polímero.

La composición de la divulgación también es adecuada para proporcionar tuberías con paredes de cualquier configuración que no tengan superficie interna y externa suaves. Ejemplos son tuberías con una pared de tubería intercalada, tuberías con una construcción de pared hueca con cavidades que se extienden longitudinalmente, tuberías con una construcción de pared hueca con cavidades en espiral, tuberías con una superficie interna suave y una superficie externa con salientes anulares, con forma de espiral, compacta o hueca, independientemente de la configuración de los extremos de tubería respectivos.

Artículos, tuberías de presión y conexiones relacionadas de acuerdo con la presente divulgación se producen de manera conocida per se, por ejemplo, mediante (co)extrusión o moldeado.

La extrusión de artículos puede realizarse con diferentes tipos de extrusores para la poliolefina, por ejemplo, extrusores, de tornillo único o doble.

Una realización adicional de la presente divulgación es un proceso en donde dicha composición se moldea para formar dichos artículos.

Cuando las tuberías tienen múltiples capas, al menos una capa está hecha de la composición de poliolefina descrita anteriormente. Las capas adicionales están hechas de un polímero amorfo o cristalino (tal como homopolímero y co-terpolímero) de olefinas R-CH=CH₂, en donde R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆.

Particularmente preferidos son los siguientes polímeros:

homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;

5 co- y terpolímeros aleatorios de propileno con etileno y/o α -olefina C4-C8, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, en donde el contenido de comonomero total varía de 0,05% a 20% en peso o una mezcla de dichos polímeros con homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;

mezclas de polímero heterofásico que comprenden (a) un homopolímero de propileno y/o uno de los co- y terpolímeros del numeral (2), y un resto elastomérico (b) que comprende co- y terpolímeros de etileno con propileno y/o una α -olefina C4-C8, conteniendo opcionalmente menores cantidades de un dieno, el mismo divulgado para el polímero (2)(a); y

10 polímeros amorfos tales como polímeros fluorados, difloruro de polivinilo (PVDF), por ejemplo.

En las tuberías de múltiples capas las capas de la tubería pueden tener el mismo o diferente espesor.

La composición de la presente divulgación puede prepararse mediante el mezclado de los distintos componentes A), b1) y b2) o mediante la preparación del componente A) y mezcla de este componente con el componente B) preparado en un único proceso de polimerización mediante pasos de polimerización secuencial.

15 La polimerización de A) y B) 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 donador 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.

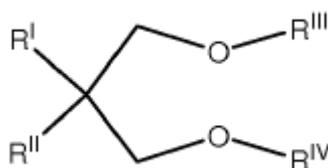
20 Se agrega opcionalmente un donador externo.

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

25 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.

Los componentes catalizadores sólidos usados en dichos catalizadores comprenden, como donadores de electrones (donadores 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.

30 Compuestos donadores de electrones particularmente adecuados son ésteres de ácido ftálico y 1,3-diéteres de la fórmula:



35 en donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C1-C18, cicloalquilo C3-C18 o arilo C7-C18; R^{III} y R^{IV} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C1-C4; 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 opcionalmente uno o más de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas uno o más heteroátomos 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.

45 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 donadores de electrones adecuados son ésteres de ácido ftálico, tales como diisobutilo, dioctilo, difenilo y ftalato de bencilbutilo.

La preparación del componente catalizador mencionado anteriormente se lleva a cabo de acuerdo con varios métodos.

- 5 Por ejemplo, un aducto de $MgCl_2 \cdot nROH$ (en particular en la forma de partículas esféricas) en donde n es en general de 1 a 3 y ROH es etanol, butanol o isobutanol, se hace reaccionar con un exceso de $TiCl_4$ que contiene el compuesto donador de electrones. La temperatura de reacción en general es de 80 a 120°C. El sólido se aísla entonces y se hace reaccionar una vez más con $TiCl_4$, en presencia o ausencia del compuesto donador de electrones, después de lo cual se separa y se lava con alícuotas de un hidrocarburo hasta que todos los iones de cloro hayan desaparecido.

En el componente catalizador sólido el compuesto de titanio, expresado como Ti, se presenta en general en una cantidad de 0,5 a 10% en peso. La cantidad de compuesto donador de electrones que permanece fijado en el componente catalizador sólido en general es de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio.

- 15 Los compuestos de titanio, que pueden usarse para la preparación del componente catalizador sólido, son los haluros y los alcoholatos de halógeno de titanio. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

Las reacciones descritas anteriormente resultan en la formación de un haluro de magnesio en forma activa. Otras reacciones son conocidas en la literatura, que causan la formación de haluro de magnesio en forma activa comenzando desde los compuestos de magnesio que no sean haluros, tales como carboxilatos de magnesio.

- 20 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 de Al 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.

- 25 Los compuestos donadores de electrones que pueden usarse como donadores 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 silicio son $(\text{terc-butil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{ciclohexil})(\text{metil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{ciclopentil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y $(\text{fenil})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y $(1,1,2\text{-trimetilpropil})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

1,3-diéteres que tienen las fórmulas descritas anteriormente también pueden usarse de manera ventajosa. Si el donador interno es uno de estos diéteres, los donadores externos pueden omitirse.

- 30 En particular, incluso si muchas otras combinaciones de los componentes de catalizadores mencionados previamente pueden permitir obtener composiciones de acuerdo con la presente divulgación, los componentes A) y B) se preparan preferiblemente usando catalizadores que contienen un ftalato como donador interno y $(\text{ciclopentilo})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ como donador externo o los 1,3-diéteres mencionados como donadores internos.

- 35 Un catalizador Ziegler-Natta adicional que puede usarse para producir un polímero de propileno de la presente divulgación es un componente catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno como se describió anteriormente y al menos dos compuestos donadores de electrones seleccionados de succinatos y siendo los otros seleccionados de 1,3 diéteres.

El componente A) se produce preferiblemente con un proceso de polimerización ilustrado en la solicitud EP 1 012 195.

- 40 En detalle, dicho proceso comprende alimentar los monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto de polímero de dichas zonas de polimerización. En dicho proceso las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una (primera) de dichas zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización rápidas, dejan dicho tubo ascendente e ingresan en otra (segunda) zona de polimerización (tubo descendente) a través del cual fluyen hacia abajo en una forma densificada 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 el tubo descendente.

- 45 En el tubo descendente se alcanzan valores altos de densidad del sólido, lo cual se acerca a la densidad en masa del polímero. Por lo tanto puede obtenerse una ganancia positiva en la presión a lo largo de la dirección del flujo, de manera que se vuelve posible reintroducir el polímero en el tubo ascendente sin la ayuda de medios mecánicos especiales. De esta manera, se configura una circulación en "bucle" que se define por el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida en el sistema.

En general, la condición de rápida fluidización en el tubo ascendente se estabiliza al alimentar una mezcla gaseosa que comprende los monómeros relevantes a dicho tubo ascendente. Es preferible que la alimentación de la mezcla

gaseosa se realice por debajo del punto de reintroducción del polímero en dicho tubo ascendente mediante el uso, cuando sea apropiado, de medios distribuidores de gas. La velocidad de gas de transporte en el tubo ascendente es más alta que la velocidad de transporte en condiciones de operación, preferiblemente de 2 a 15 m/s.

5 En general, el polímero y la mezcla gaseosa que salen del tubo ascendente se transportan a una zona de separación de sólido/gas. La separación de sólido/gas puede realizarse usando medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero ingresa al tubo descendente. La mezcla gaseosa que deja la zona de separación se comprime, enfría y transfiere, si es apropiado con la adición de monómeros de recarga y/o reguladores de peso molecular, al tubo ascendente. La transferencia puede realizarse por medio de una línea de reciclaje para la mezcla gaseosa.

10 El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización puede realizarse midiendo la cantidad de polímero que deja el tubo descendente usando medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, tales como válvulas mecánicas.

Los parámetros de operación, tales como la temperatura, son aquellos que son comunes en el proceso de polimerización de olefinas, por ejemplo entre 50 y 120°C.

15 Este proceso de primera etapa puede llevarse a cabo a presiones operativas de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 6 MPa.

De manera ventajosa, uno o más gases inertes se mantienen en las zonas de polimerización, en tales cantidades que la suma de la presión parcial de los gases inertes es preferiblemente entre 5 y 80% de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser nitrógeno o propano, por ejemplo.

20 Los diversos catalizadores son alimentados al tubo ascendente en cualquier punto de dicho tubo ascendente. Sin embargo, también pueden alimentarse en cualquier punto del tubo descendente. El catalizador puede estar en cualquier estado físico y, por lo tanto, pueden usarse catalizadores en estado sólido o líquido.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente divulgación sin ningún efecto limitante.

Ejemplos

25 Métodos de caracterización

Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Determinadas por calorimetría de barrido diferencial (DSC), pesando 6 ± 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 $40 \pm 2^\circ\text{C}$, manteniéndolo así a esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego, la muestra se funde 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 y temperaturas de cristalización.

30

Velocidad de flujo en estado fundido: Determinada de acuerdo con el método ISO 1133 (230°C , 5 kg o 2,16 kg).

Solubilidad en xileno a 25°C . Se determinó de la siguiente manera:

35 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno se introducen 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 hielo y agua y en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido formado de este modo se filtra en papel de rápida filtración. 100 ml del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta sobre una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°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.

40

Contenido de etileno de los polímeros (contenido de C2)

45 El contenido de etileno se ha determinado por espectroscopía IR. Se preparó la muestra de una película presionada de acuerdo con ASTM D5576-00 (2013). El espectro de una película prensada del polímero se registra en absorbancia con respecto a los números de onda (cm^{-1}). Las siguientes mediciones se utilizaron para calcular el contenido de C2:

a) Área (At) de las bandas de absorción de combinación entre 4482 y 3950 cm^{-1} , que se usa para la normalización espectrométrica del espesor de la película.

50 b) Área (AC2) de la banda de absorción debido a las secuencias metilénicas (vibración de agitación de CH_2) después de una sustracción digital apropiada de un espectro de referencia de polipropileno isotáctico (IPP). El rango 660 a 790 cm^{-1} .

ES 2 707 968 T3

Elongación a la fluencia: medida de acuerdo con ISO 527.

Elongación a la rotura: medida de acuerdo con ISO 527.

Estrés a la rotura: medida de acuerdo con ISO 527.

Resistencia al impacto IZOD

5 Determinada de acuerdo con ISO 18011A

Muestras para el análisis mecánico

Se han obtenido muestras de acuerdo con ISO 294-2

Módulo de flexión

Determinado de acuerdo con ISO 178.

10 Módulo de tensión

Determinado de acuerdo con ISO 527.

Muestras para el análisis mecánico

Se han obtenido muestras de acuerdo con ISO 1873-2:2007 exceptuando el módulo de flexión para el cual se ha usado ISO 3167.

15 Índice de polidispersidad (PI): Determinado a una temperatura de 200°C mediante el uso de un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800, comercializado por RHEOMETRICS (EE.UU.), trabajando a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 100 rad/seg. Desde el módulo de cruzamiento se puede derivar el P.I. por medio de la ecuación:

$$P.I. = 105/G_c$$

20 en la que G_c es el módulo de cruzamiento que se define como el valor (expresado en Pa) en el cual $G' = G''$, en donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

Componente A)

Preparación del componente catalizador sólido para el componente A)

25 En un reactor de vidrio de cinco cuellos de 2000 mL, equipado con un agitador mecánico, con camisa y una termocupla, purgado con nitrógeno, se introdujeron 1000 mL de $TiCl_4$ y se enfrió el reactor a -5°C. Mientras se agitaba, 60,0 g de $MgCl_2 \cdot 1.7C_2H_5OH$ microesferoidal con un tamaño de partícula promedio de 58 μm (preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1 del documento EP728769) se agregaron a -5°C. Se aumentó la temperatura a 40°C y se agregó una cantidad de dietil 2,3-diisopropilsuccinato tal como para tener una relación molar de Mg/succinato de 13. La temperatura se elevó hasta 100°C y se mantuvo en este valor durante 60 min.

30 Después de eso la agitación se detuvo durante 15 min y el sólido se asentó. Se extrajo el líquido con sifón. Después de la extracción, 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 26. Luego la temperatura se elevó hasta 110°C y se mantuvo durante 30 minutos bajo agitación. El reactor entonces se enfrió a 75°C y el agitador se detuvo durante 15 min. Después de la sedimentación y extracción con sifón, se agregó $TiCl_4$ nuevo. Luego la temperatura se elevó hasta 90°C y la suspensión se agitó durante 15 min. La temperatura disminuyó entonces a 75°C y el agitador se detuvo durante 15 min. Después de la sedimentación y la extracción con sifón el sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 1.000 ml) a 60°C y una vez con hexano a 25°C. El sólido se secó en un evaporador rotatorio.

Preparación del sistema catalizador para los ejemplos 1, 2 y ejemplo comparativo 3

40 Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente se puso en contacto con aluminio-trietilo (TEAL) y dicitlopentil-dimetoxisilano (DCPMS) a una temperatura de 15°C.

Prepolimerización

El sistema catalizador se sometió entonces a un tratamiento de prepolimerización a 20°C al mantenerlo en suspensión en propileno líquido por un tiempo de residencia de 9 minutos antes de introducirlo en el reactor de polimerización.

45 Las pasadas de polimerización se llevaron a cabo en continuo en un aparato de polimerización, tal como se describe en el documento EP 1 012 195.

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. Se usó hidrógeno como regulador del peso molecular. Las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

5

Tabla 1

Componente A)		
TEAL/donador externo	p/p	6
TEAL/catalizador	p/p	6
Temperatura	°C	73
Presión	bar-g	27
Retención de división tubo ascendente	% p.	40
tubo descendente	% p.	60
C ₃ tubo ascendente	%mol	80
	%mol	1,3
H ₂ /C ₃ tubo ascendente	mol/mol	0,028
H ₂ /C ₃ tubo descendente	mol/mol	0,016
C ₃ = propileno		

Las propiedades del componente A se han informado en la tabla 2

Tabla 2

Componente A		
MFR 5 Kg/230°C	g/10min	1,3
Polidispersidad (PI)		6,2
Solubles en xileno a 25°C.	%	2,7
Caracterización ISO después de 7 días*		
Módulo de flexión	MPa	2050
Módulo de tensión	MPa	1960
IZOD 0°C	kJ/m2	4,3
Estrés en la fluencia	%	36
Elongación a la rotura	kJ/m2	28
Tm	°C	164

10 Componente B)

Los componentes B) son un polímero heterofásico comercial obtenido mediante polimerización en fase gaseosa secuencial. Las características del polímero se informan en la tabla 3.

ES 2 707 968 T3

Tabla 3

Componente		B
Componente b1		
División	%p	30
MFR 2,16 Kg/230°C	g/10min	85
Solubles en xileno a 25°C	%p	2,0
Componente b2		
División	%p	70
C2	%p	38,5
viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25°C del polímero completo	%p	2,7
* C2= unidades derivadas de etileno		

Los componentes A y B se han mezclado en varios porcentajes. Las propiedades de las mezclas resultantes se informan en la tabla 5 para comparar con las propiedades de los ejemplos comparativos 2.

5

Tabla 4

Mezcla		1	2	Comp ej 3
Componente		B	B	-
División*	% p.	2	4	0
MFR 5 kg 230°C	g/10min	1,2	1,5	1,3
IZOD a 0°	kJ/m2	5,5	8	4,3
IZOD a -20°	kJ/m2	3,5	4	3,1
Módulo de flexión	N/mm2	2100	2050	2050
Temperatura de cristalización	%	119,3	116,1	117,4
Punto de fusión	°C	165,1	164,6	166
*Siendo la cantidad restante el componente A. El ejemplo comparativo 3 es el componente A solo				

A partir de la tabla 4 resulta claro que las propiedades de impacto de la mezcla resultante mejoran, mientras que el módulo de flexión básicamente no cambia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina que comprende:
 - A) de 90,0%p a 99,0%p de un homopolímero de propileno que tiene:
 - (i) un índice de polidispersidad que varía de 5 a 10
 - (ii) solubles en xileno a 25°C que varían de 4,0%p a 1,0%p;
 - (iii) la velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 3,5 g/10 min;
 - B) de 1,0%p a 10,0%p; de una composición de copolímero de propileno etileno que comprende:
 - b1) de 14%p a 52%p de un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 0,1%p a 4,5%p; que tiene un contenido soluble en xileno medido a 25°C más bajo que 10%p; y una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/2,16 kg, ISO 1133) que varía de 50 g/10min a 120 g/10min;
 - b2) de 48%p a 86%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 20,0%p a 55,0%p;en donde la composición de poliolefina resultante tiene una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,2 g/10 min a 4,0 g/min; siendo la suma de las cantidades de A+B 100 y siendo la suma de las cantidades b1+b2 100.
2. La composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el componente A) varía de 98,5 a 95%p y el componente B) varía de 1,5%p a 5,0%p.
3. La composición de poliolefina de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el componente B)b1) varía de 22%p a 38%p y el componente b2) varía de 62%p a 78%p.
4. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde la composición de poliolefina resultante tiene una velocidad de flujo en estado fundido (230°C/5 kg, ISO 1133) que varía de 0,5 g/10 min a 2 g/10min.
5. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde, en el componente B), el componente b1) es un homopolímero de propileno.
6. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde, en el componente B), el componente b2) es preferiblemente un copolímero de propileno etileno que tiene una viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno a 25°C que varía de 1,5 dl/g a 3,9 dl/g.
7. Una tubería que comprende la composición de poliolefina de las reivindicaciones 1-6.
8. La tubería de acuerdo con la reivindicación 7 que es una tubería para aguas residuales.