

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 944**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2014 PCT/EP2014/051581**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14118149**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2014 E 14701747 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2951239**

54 Título: **Artículos de polipropileno moldeados por inyección**

30 Prioridad:

29.01.2013 EP 13153054

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

13.11.2019

73 Titular/es:

INEOS EUROPE AG (100.0%)

Avenue des Uttins, 3

1180 Rolle (Vaud), CH

72 Inventor/es:

HALLOT, GAETANE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

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

ES 2 730 944 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

Artículos de polipropileno moldeados por inyección

La presente invención se refiere de manera general a artículos moldeados basados en polipropileno, en particular a artículos moldeados por inyección, y a composiciones de polipropileno adecuadas para tales artículos.

5 Las tuberías adecuadas para transportar líquidos y gases y los accesorios para las mismas se producen normalmente a partir de una de varias composiciones: poli-1-buteno, polietileno reticulado (reticulado con peróxido, reticulado con silano o reticulado con por radiación), polietileno no reticulado, especialmente polietileno de alta densidad, y determinados tipos de polipropileno. Hay ventajas asociadas con todos ellos. El poli-1-buteno funciona bien, pero es una composición más cara para tuberías. El polietileno reticulado también es caro. Los polipropilenos, especialmente homopolímeros, son menos caros, pero generalmente no son lo suficientemente resistentes al calor y a la presión a largo plazo, y también tienden a ser demasiado rígidos y frágiles. Los copolímeros al azar de propileno son normalmente más resistentes al calor y a la presión, pero generalmente tienen una escasa resistencia al impacto a temperatura muy baja.

10 Consideraciones similares se aplican a materiales usados para producir artículos moldeados por inyección grandes tales como accesorios asociados con el transporte de líquidos y gases (por ejemplo, tapas de registro), en los que una rigidez y fragilidad excesivas resultan desventajosas.

15 Se conoce combinar homopolímeros de polipropileno y copolímeros al azar con otros materiales basados en propileno con el fin de modificar sus propiedades. En particular, se conoce combinar homopolímeros de polipropileno y copolímeros al azar con cauchos de polipropileno, que son copolímeros de propileno-etileno que contienen una alta proporción de etileno. Tales combinaciones son menos rígidas que los homopolímeros puros o los copolímeros al azar debido a la presencia de la fase de caucho.

20 El documento WO2011/160953 da a conocer composiciones de polipropileno adecuadas para producir tuberías, tubos y accesorios que comprenden el 7-19% en peso de un copolímero de propileno-hexeno y el 81-93% en peso de un polipropileno heterofásico que comprende a su vez el 86-95% en peso de un homopolímero de propileno y el 5-14% en peso de un copolímero de propileno-etileno. En un ejemplo, el polipropileno heterofásico tiene un contenido en etileno total del 4,8-5,5% en peso y una MFR_5 de 0,8-1,3 g/10 min. Para el polipropileno, la razón MFR_5/MFR_2 es de aproximadamente 3,5-4, y por tanto esto corresponde a una MFR_2 de menos de 0,4 g/10 min.

25 El documento WO 02/038670 de los presentes inventores da a conocer tuberías obtenidas a partir de una composición de polipropileno que comprende desde el 80-97% en peso de un homopolímero de propileno (A) que tiene un índice isotáctico de al menos 0,96, y el 3-20% en peso de un copolímero al azar de propileno (B) que contiene desde el 45-70% en peso de unidades de etileno y/o una alfa-olefina C4-C8. La composición tiene una velocidad de flujo del fundido de 0,3-0,6 g/10 min, y puede contener un agente nucleante tal como benzoato de sodio. Las tuberías tienen un módulo elástico de 1400-2000 MPa. Se dice que las tuberías tienen una rigidez mejorada y buena resistencia al impacto. No se mencionan accesorios de tuberías.

30 Dos problemas que son importantes para artículos moldeados por inyección y que por tanto no se abordan en el documento WO 02/038670 son la contracción y la elaborabilidad. Un artículo moldeado por inyección debe tener una elaborabilidad suficiente, en particular inyectabilidad, para ser adecuado para el moldeo por inyección. Al mismo tiempo, no debe presentar una contracción excesiva tras enfriarse y solidificarse. Además de buena elaborabilidad y resistencia a la contracción, los accesorios destinados específicamente para tuberías necesitan tener adicionalmente propiedades similares a las requeridas para las propias tuberías. Ahora se ha encontrado que es posible producir artículos moldeados por inyección tales como accesorios de tuberías que tienen un buen equilibrio de resistencia al impacto y rigidez y también buena elaborabilidad y baja contracción.

35 Por consiguiente, en un primer aspecto la presente invención proporciona un artículo moldeado por inyección producido a partir de una composición que comprende:

40 el 81-88% en peso de un homopolímero de propileno (A) que tiene una velocidad de flujo del fundido de entre 1 y 2 g/10 min;

el 12-19% en peso de un copolímero de propileno-etileno (B) que contiene el 45-65% en peso de etileno,

y 50-10000 ppm en peso de un agente nucleante,

45 en el que el contenido en etileno total de la composición es del 6-10% en peso, y la velocidad de flujo del fundido (MFR) de la composición es de 0,7-2 g/10 min.

El agente nucleante es preferiblemente un agente nucleante inorgánico, un agente nucleante orgánico o un agente nucleante polimérico. Se prefieren agentes nucleantes orgánicos.

Los agentes nucleantes orgánicos específicos que pueden usarse incluyen benzoato de sodio, hexahidroftalato de disodio, 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol (también conocido como DMDBS), disponible de Milliken

ES 2 730 944 T3

Chemical como Millad @3988, 2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio (disponible de Asahi Denka Kogyo KK como NA- 11), bis[2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato] de aluminio (disponible de Asahi Denka Kogyo KK como NA-21) y talco.

- 5 Se ha encontrado que puede obtenerse una contracción particularmente baja si el agente nucleante es una sal de calcio, estroncio, aluminio monobásico o litio de ácido hexahidroftálico, y en particular la sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, disponible de Milliken Chemical como HPN-20E.

La cantidad de agente nucleante es preferiblemente de 50-1000 ppm, más preferiblemente 100-500 ppm.

- 10 Se prefiere que la composición a partir de la cual se producen los artículos de la invención tenga una MFR de 0,7 a 1,5 g/10 min, y más preferiblemente 0,7-1,3 g/10 min. El intervalo más preferido es de 0,7-1,2 g/10 min. La velocidad de flujo del fundido se mide bajo una carga de 2,16 kg a 230°C según la norma ISO 1133.

- 15 La composición tiene preferiblemente un flujo espiral de más de 300 mm, preferiblemente más de 320 mm. El flujo espiral máximo es preferiblemente de 500 mm, más preferiblemente 450 mm. Un intervalo preferido es de 320-450 mm. El flujo espiral se mide en un instrumento FANUC S150iA con una temperatura de la masa de 230°C, una presión de inyección de 1000 bar, una velocidad de inyección de 20 mm/s, una temperatura de molde de 40°C y un grosor de pared del molde espiral de 2 mm.

La cantidad de copolímero de propileno-etileno (B) en la composición es preferiblemente de al menos el 14% en peso. Se prefiere que no supere el 17% en peso. Independientemente, el copolímero contiene preferiblemente el 50-60% en peso de etileno, y más preferiblemente el 52-58% en peso de etileno.

- 20 El contenido en etileno total de la composición es preferiblemente del 6,5-9,5% en peso, más preferiblemente el 7-9,5% en peso.

El contenido en etileno se determina mediante espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier en una película prensada de la composición que tiene un grosor de 200 µm. Se usan bandas de absorción a 732 y 720 cm⁻¹ para determinar el contenido en etileno.

- 25 El contenido en etileno del copolímero (B) expresado en % en peso con respecto al peso total de polímero (B) se determina aplicando la siguiente ecuación: $C2(B) = C2 \text{ total} * 100 / [B]$ donde [B] representa las fracciones en peso de B en la composición y teniendo en cuenta que la fracción (A) no contiene etileno.

- 30 La proporción de la fracción (B) en la composición final se determina comparando el nivel de residuos de catalizador en la fracción (A), lo cual puede determinarse en una muestra tomada del reactor, con el de la composición final (es decir fracción (A) + fracción (B)), suponiendo que la fracción (B) está libre de residuos de catalizador, dado que no se ha añadido ningún catalizador adicional durante la producción de la fracción (B).

La composición de la invención tiene preferiblemente un contenido en fracción soluble en xileno de entre el 10 y el 18% en peso, más preferiblemente entre el 12 y el 15% en peso.

- 35 La fracción soluble en xileno (Xs) de la composición tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca $\eta(Xs)$ de 0,1-0,6 l/g, más preferiblemente 0,2-0,5 l/g. Se determina poniendo 3 g de polímero en una disolución en 200 ml de metaxileno a temperatura de ebullición, enfriando la disolución hasta 25°C mediante inmersión en un baño de agua y manteniendo la disolución a esa temperatura durante 1 h, y filtrando la fracción soluble a 25°C sobre papel de filtro.

La fracción soluble en xileno (Xs) del polímero (B) puede determinarse a partir de la ecuación $Xs = Xs(A) * [A] / 100 + Xs(B) * [B] / 100$ en la que Xs representa la fracción soluble en xileno de la composición que comprende A y B, y [A] y [B] representan las fracciones en peso de A y B en la composición.

- 40 La fracción insoluble en xileno de la composición tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca $\eta(Xins)$ de 0,1-0,6 l/g, más preferiblemente 0,1-0,3 l/g.

- 45 La viscosidad intrínseca (η) se mide según los principios de la norma ISO 1628-1, en tetralina a 140°C. La viscosidad intrínseca de (B) y la razón de la viscosidad intrínseca de polímero (B) con respecto a polímero (A) pueden determinarse a partir de la ecuación $\eta = \eta(A) * [A] / 100 + \eta(B) * [B] / 100$, en la que η representa la viscosidad de la composición que comprende A y B, y [A] y [B] representan las fracciones en peso de A y B. La composición tiene preferiblemente un módulo de flexión de al menos 1200 MPa, más preferiblemente al menos 1300 MPa. El intervalo más preferido es de 1400-1600 MPa. El módulo de flexión se mide a 23°C en una probeta obtenida por inyección con un grosor de 4 mm según la norma ISO178.

- 50 La composición tiene preferiblemente una resistencia al impacto de IZOD con muesca de al menos 5,5 kJ/m², preferiblemente al menos 6,0 kJ/m² a -20°C, medida según la norma ISO180/1A. Se prepararon las muestras según la norma ISO 1873-2.

La composición tiene preferiblemente una contracción en la dirección perpendicular menor del 1%.

La composición tiene preferiblemente una contracción en la dirección paralela de no más del 1,8%.

La contracción paralela y perpendicular se miden en placas grabadas de 2 mm de grosor obtenidas por inyección en una máquina de moldeo por inyección FANUC S150iA. Las mediciones dimensionales se realizan con una medición por vídeo de autoenfoque láser (NIKON NEXIV-200).

- 5 Preferiblemente, el homopolímero de propileno (A) y el copolímero de propileno-etileno (B) juntos constituyen al menos el 95% en peso, más preferiblemente al menos el 98% en peso del contenido en polímero de la composición. Lo más preferido es que constituyan sustancialmente todo el contenido en polímero de la composición. El contenido en polímero de la composición también puede incluir hasta el 5% en peso de otros polímeros, pero esto no se prefiere.
- 10 Además del agente nucleante, el contenido distinto de polímero de la composición puede incluir otros aditivos, preferiblemente que no representan más del 5% en peso en total basándose en el peso de la composición global. Tales aditivos incluyen cargas, estabilizantes, pigmentos, antiácidos o agentes de nucleación.

- 15 La composición de la presente invención puede obtenerse mediante cualquier técnica apropiada. Por ejemplo, puede mezclarse el homopolímero (A) y el copolímero (B) y posibles aditivos entre sí según cualquier procedimiento conocido, tal como un mezclado en estado fundido de los dos polímeros previamente formados. Sin embargo, se prefieren procedimientos durante los cuales los polímeros (A) y (B) se preparan en dos etapas de polimerización sucesivas. El polímero así obtenido se denomina generalmente copolímero de propileno secuenciado. Generalmente, en primer lugar se prepara el homopolímero (A) y después se prepara el copolímero (B) en presencia del homopolímero (A) a partir de la primera etapa. Estas etapas pueden realizarse cada una independientemente de la otra, en una suspensión, en un diluyente de hidrocarburo inerte, en propileno mantenido en estado líquido o incluso en estado gaseoso, sobre un lecho con agitación o sobre un lecho fluido.
- 20

- La composición de la invención puede producirse mediante cualquier procedimiento convencional. Sin embargo, se produce ventajosamente en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. Se dan a conocer de manera general procedimientos de polimerización de olefinas en fase gaseosa o fase de vapor en "Polypropylene Handbook", págs. 293-298, Hanser Publications, NY (1996), y se describen más completamente en "Simplified Gas-Phase Polypropylene Process Technology" presentado en Petrochemical Review, marzo de 1993.
- 25

- Un sistema de reactor en fase gaseosa puede funcionar como un reactor de flujo de pistón en el que un producto no se somete a mezclado hacia atrás a medida que pasa a través del reactor, de manera que las condiciones en una parte del reactor pueden ser diferentes de las condiciones en otra parte del reactor. Un ejemplo de un sistema sustancialmente de flujo de pistón es un sistema de lecho subfluidizado, horizontal, con agitación, 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 producir las composiciones de la presente invención funcione como reactor de flujo de pistón.
- 30

- 35 El término "reactor de flujo de pistón" se refiere a reactores para llevar a cabo un procedimiento de flujo fluido continuo sin mezclado forzado a una velocidad de flujo tal que el mezclado se produce sustancialmente sólo de manera transversal a la corriente de flujo. Puede ser deseable la agitación de la corriente de procedimiento, particularmente cuando hay componentes particulados presentes; si se realiza, la agitación se llevará a cabo de una manera tal que no hay sustancialmente nada de mezclado hacia atrás. No puede lograrse un flujo de pistón perfecto porque la difusión siempre conducirá a algo de mezclado, al ser el régimen de flujo de procedimiento turbulento, no laminar. Dado que en la práctica no se logran condiciones de flujo de pistón perfectas, algunas veces se describe que un sistema de reactor de reactor de flujo de pistón funciona en condiciones sustancialmente de flujo de pistón. Dependiendo de las condiciones de procedimiento de fabricación, pueden controlarse diversas propiedades físicas de polímeros de olefina. Las condiciones típicas que pueden variarse incluyen temperatura, presión, tiempo de residencia, concentraciones de componente de catalizador, concentraciones de modificador de control de peso molecular (tal como hidrógeno), y similares.
- 40
- 45

- El sistema de catalizador usado en el procedimiento de la invención es preferiblemente un sistema de catalizador de Ziegler-Natta. Los sistemas de catalizador de Ziegler-Natta típicos contienen un componente de metal de transición (normalmente IUPAC, un metal del grupo 4-6), preferiblemente un componente que contiene titanio, junto con un compuesto organometálico tal como una especie de alquil-aluminio. Un componente que contiene titanio típico y preferible es un compuesto de haluro de titanio, basado en tetrahaluro de titanio o trihaluro de titanio, que puede estar soportado o combinado con otro material. Ahora estos sistemas se conocen bien en la técnica. El componente de metal de transición sólido también contiene normalmente un compuesto donador de electrones para fomentar la estereoespecificidad. El componente de catalizador de polimerización de olefinas que contiene titanio soportado se forma habitualmente haciendo reaccionar un haluro de titanio (IV), un compuesto donador de electrones orgánico y un compuesto que contiene magnesio. Opcionalmente, tal producto de reacción que contiene titanio soportado puede tratarse adicionalmente o modificarse mediante tratamiento químico adicional con especies de ácido de Lewis o donadoras de electrones adicionales.
- 50
- 55

Los 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 o 13; alcoholatos de magnesio; o compuestos de alquil-magnesio.

- 5 Se describen sistemas de catalizador de titanio soportado sólido adecuados en los documentos US 4866022, US 4988656, US 5013702, US 4990479 y US 5159021.

10 En un catalizador soportado típico útil para preparar los copolímeros de propileno de la presente invención, la razón molar de magnesio con respecto a titanio puede oscilar entre 1:1 y 30:1, más preferiblemente entre 10:1 y 20:1. Los componentes donadores de electrones internos se incorporan normalmente en el componente de catalizador soportado sólido en una cantidad total que oscila hasta aproximadamente 1 mol por mol de titanio en el compuesto de titanio. Cantidades típicas de donador interno son desde 0,01 hasta 1 mol por mol de titanio.

El componente que contiene titanio sólido preferiblemente el 1-6% en peso de titanio, el 10-25% en peso de magnesio y el 45-65% en peso de halógeno. Los componentes de catalizador sólido típicos contienen el 1-3,5% en peso de titanio, el 15-21% en peso de magnesio y desde el 55-65% en peso de cloro.

15 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 sustituidos con halógeno, hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxilo, arilo y ariloxilo. De estos, se prefieren los ésteres alquílicos de ácidos benzoicos y halobenzoicos en los que el grupo alquilo contiene de 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-toluoato de metilo. Un éster aromático especialmente preferido es un éster ftalato de dialquilo en el que el grupo alquilo contiene desde aproximadamente dos hasta aproximadamente diez átomos de carbono. Ejemplos de ésteres ftalato preferidos son ftalato de diisobutilo, ftalato de dietilo, ftalato de etilo y butilo y ftalato de d-n-butilo. Otros donadores internos útiles son compuestos de diéter sustituidos, ésteres de ácidos succínico sustituido, ácido glutárico sustituido, ácido malónico sustituido y ácidos fumárico o maleico sustituidos.

20 El componente de cocatalizador es preferiblemente un compuesto de organoaluminio que está libre de halógeno. Los compuestos de organoaluminio libres de halógeno adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos de alquilaluminio de la fórmula AlR_3 , en la que R designa un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA) y triisobutilaluminio (TIBA).

25 Donadores de electrones orgánicos útiles como modificadores externos para el sistema de cocatalizador anteriormente mencionado 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 aminas, amidas, tioles, ácidos minerales, derivados de calcogenuros organometálicos de sulfuro de hidrógeno, diversos ésteres y amidas de ácido fosforoso, y similares. También pueden usarse mezclas de donadores de electrones orgánicos.

30 Los materiales donadores de electrones externos particularmente preferidos incluyen compuestos de silicio orgánicos, tales como silanos que tienen la fórmula $Si(OR)_nR'^{4-n}$, en la que R y R' se seleccionan independientemente de grupos alquilo y cicloalquilo C_1-C_{10} y $n=1-4$. Preferiblemente, los grupos R y R' se seleccionan independientemente de grupos alquilo, cicloalquilo y heteroalquilo de C_2 a C_6 tales como etilo, isobutilo, isopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, dialquilamino y similares. Los ejemplos de silanos adecuados incluyen tetraetoxisilano (TEOS), diciticlopentildimetoxisilano (DCPDMS), diisopropildimetoxisilano (DIPDMS), diisobutildimetoxisilano (DIBDMS), isobutylisopropildimetoxisilano (IBIPDMS), isobutylmetildimetoxisilano (IBMDMS), ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS), di-terc-butildimetoxisilano (DTBDMS), n-propiltriethoxisilano (NPTEOS), isopropiltriethoxisilano (IPTEOS), octiltriethoxisilano (OTEOS), dietilaminotriethoxisilano (DEATEOS) y similares. El uso de compuestos de silicio orgánicos como donadores de electrones externos se describe, por ejemplo, en los documentos US 4218339; US 4395360; US 4328122; y US 4473660.

35 Un sistema de 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 es normalmente un donador de electrones y, preferiblemente, es un silano. Por tanto, para el procedimiento de la presente invención, un sistema de catalizador particularmente preferido comprende un catalizador de Ziegler-Natta, un compuesto de alquil-aluminio como cocatalizador, y un silano como modificador externo. Se prefiere que el componente que contiene magnesio o titanio sólido se añada al primer reactor de un sistema de múltiples reactores junto con, pero de manera separada de, el componente de cocatalizador de alquil-aluminio y componentes modificadores adicionales. La separación de los componentes de catalizador y cocatalizador se desea para evitar la polimerización si hay monómero presente en las líneas de alimentación de catalizador. Normalmente, los componentes de catalizador se inyectan en un reactor de polimerización en fase gaseosa en monómero líquido.

Pueden encontrarse detalles de catalizadores preferidos en el documento US 4988656.

Las composiciones de la presente invención son adecuadas para producir artículos moldeados por inyección tales como accesorios de tuberías o tapas de registro. Los artículos moldeados por inyección pueden prepararse mediante procedimientos bien conocidos.

5 Ejemplos

Se realizaron los ejemplos 1 y 2 en un sistema de reactor de polimerización continuo de dos reactores. Cada uno de los dos reactores era un reactor cilíndrico horizontal que medía 2,7 m de diámetro y 16 m de longitud que contenía un agitador horizontal. Un sistema de intercambio de gas intermedio estaba ubicado entre los dos reactores, que podía captar producto de polimerización de primer reactor, que se ventilaba para eliminar gas de primer reactor, y después rellenarlo con gas nuevo. Este sistema de intercambio de gas estaba presente con el fin de conservar composiciones de gases diferentes en cada etapa de reactor. Ambos reactores estaban equipados con un orificio de salida de gas para recircular gas de reactor a través de un condensador y de vuelta a través de una línea de recirculación hasta boquillas en el reactor y se usó propileno líquido como líquido de extinción para ayudar a controlar la temperatura de la reacción de polimerización.

Se inició la polimerización mediante la introducción en el primer reactor de un componente de catalizador que contenía titanio soportado de alta actividad producido según el ejemplo 1 del documento US 4988656 a través de una boquilla de adición de catalizador purgada con propileno líquido. Se alimentaron por separado modificador de organosilano y una disolución de cocatalizador de triálquilaluminio (TEA) al primer reactor a través de diferentes boquillas de adición purgadas con propileno líquido. Durante la polimerización, se captó polvo de homopolímero de propileno activo a partir del primer reactor y se expuso a una serie de etapas de ventilación de gas y represurización, antes de añadirse al segundo reactor. Se alimentó hidrógeno a cada reactor con el fin de lograr la velocidad de flujo del fundido (MFR) de polvo deseada. Se alimentaron etileno y propileno por separado con el fin de mantener la razón deseada de los dos gases. En la tabla 1 se facilitan detalles de las condiciones de procedimiento y en la tabla 2 se muestran propiedades de polímero. El ejemplo 3 corresponde al ejemplo 1 en el documento WO02/38670.

25

TABLA 1

EJEMPLO		1	CE2	CE3
Reactor 1				
Temperatura	°C	57	57	65
Presión	MPa	2,3	2,3	3,2
Silano		DIPDMS*	DIPDMS*	DCPDMS**
Al/Si	mol/mol	6	6	2
Al/Ti	mol/mol	80	80	75
H2/C3	mol/mol	0,006	0,0013	0,0017
Reactor 2				
Temperatura	°C	78	78	72
Presión	MPa	2,2	2,2	2,0
H2/C3	mol/mol	0,006	0,0003	0,0214
División	% en peso	15,0	7,3	8,3
C2/C3	mol/mol	0,36	0,36	0,79
Formulación				
IRGANOX1010	ppm	1800	1800	2000
IRGAFOS 168	ppm	1800	1800	1000
HOSTANOX	ppm	-	-	1000
Estearato de calcio	ppm	800		-
Hidrotalcita DHT-4A	ppm	-	400	500
HPN-20E [§]	ppm	300	-	-
Benzoato de sodio	ppm	-	800	2000
* Diisopropildimetoxisilano				
** Diciclopentildimetoxisilano				
§ HPN-20E - sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico				

TABLA 2

EJEMPLO		1	CE2	CE3
Componente A				
MFR (A)	g/10 min	1,5	0,3	
[A]	% en peso	85,0	92,7	91,7
XS (A)	% en peso	1,5	1,5	1,6

ES 2 730 944 T3

Componente B				
[B]	% en peso	15,0	7,3	8,3
C2(B)	% en peso	56	56	48
XS (B)	% en peso	85	87	85
Composición final (fuera del reactor)				
MFR	g/10 min	0,80	0,25	0,51
C2(tot)	% en peso	8,4	4,1	4,0
η	dl/g	0,274	0,350	
Xs	% en peso	14,0	7,6	8,7
$\eta(Xs)$	dl/g	0,362	0,526	
Razón de viscosidad ($\eta(Xs)/\eta(Xins)$)		1,4	1,6	
Propiedades de resina (tras la granulación)				
Mod. de flex., 23°C	MPa	1460	1723	1741
Izod, 23°C	kJ/m ²	61	69	
Izod, -20°C	kJ/m ²	6,3	4,5	
Charpy, 23°C	kJ/m ²	70		80
Charpy, -20°C	kJ/m ²	8,0		4,1
Contracción perp.	%	0,90	1,32	
Contracción paralela	%	1,68	2,20	
Flujo espiral (velocidad de iny. de 20 mm/s)	mm	340	265	

En la tabla anterior puede observarse que la composición de la invención tiene un flujo espiral superior al ejemplo comparativo, demostrando su elaborabilidad superior para el moldeo por inyección. Sin embargo, todavía tiene una rigidez (módulo de flexión) y resistencia al impacto (Izod) satisfactorias. La composición de la invención también tiene una contracción reducida, mostrando así que tiene una buena combinación de todas las propiedades requeridas para un accesorio de tubería u otro artículo moldeado por inyección.

5

REIVINDICACIONES

1. Artículo moldeado por inyección producido a partir de una composición que comprende:
el 81-88% en peso de un homopolímero de propileno (A) que tiene una velocidad de flujo del fundido (medida bajo una carga de 2,16 kg a 230°C según la norma ISO 1133) de entre 1 y 2 g/10 min;
- 5 el 12-19% en peso de un copolímero de propileno-etileno (B) que contiene el 45-65% en peso de etileno;
y 50-10000 ppm en peso de un agente nucleante,
en el que el contenido en etileno total de la composición es del 6-10% en peso, y la velocidad de flujo del fundido (MFR) de la composición es de 0,7-2 g/10 min.
- 10 2. Artículo según la reivindicación 1, en el que la composición tiene un flujo espiral de más de 300 mm, medido en un instrumento FANUC S150iA con una temperatura de la masa de 230°C, una presión de inyección de 1000 bar, una velocidad de inyección de 20 mm/s, una temperatura de molde de 40°C y un grosor de pared del molde espiral de 2 mm.
3. Artículo según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de copolímero de propileno-etileno (B) en la composición es del 14-17% en peso.
- 15 4. Artículo según cualquier reivindicación anterior, en el que el copolímero (B) de la composición contiene el 50-60% en peso de etileno.
5. Artículo según cualquier reivindicación anterior, en el que el contenido en etileno total de la composición es del 6,5-9,5% en peso.
6. Artículo según la reivindicación 5, en el que el contenido en etileno total de la composición es del 7-9,5% en peso.
- 20 7. Artículo según cualquier reivindicación anterior, en el que el agente nucleante en la composición es benzoato de sodio, hexahidroftalato de disodio, 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio, bis[2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato] de aluminio y talco, o una sal de calcio, estroncio, aluminio monobásico o litio de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico.
- 25 8. Artículo según la reivindicación 7, en el que el agente nucleante es la sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico.
9. Artículo según cualquier reivindicación anterior, en el que la composición tiene un módulo de flexión de al menos 1200 MPa, medido a 23°C en una probeta obtenida por inyección con un grosor de 4 mm según la norma ISO178.