

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 475**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 4/657 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2015 PCT/EP2015/059247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2015 E 15719698 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3140329**

54 Título: **Copolímeros aleatorios de propileno-etileno**

30 Prioridad:

06.05.2014 EP 14167178

17.04.2015 EP 15164016

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

19.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASSARI, PAOLA;
PIEMONTESI, FABRIZIO;
VITALE, GIANNI;
CATHELIN, CAROLINE;
MORINI, GIAMPIERO;
CIARAFONI, MARCO;
CAVALIERI, CLAUDIO y
CAPUTO, TIZIANA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 475 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímeros aleatorios de propileno-etileno.

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con polímeros de propileno/etileno variados que tienen excelentes propiedades en términos de bajo contenido de solubles en xileno, temperatura de fusión y propiedades ópticas. Los copolímeros aleatorios de propileno/etileno son especialmente adecuados para la producción de películas, en particular películas fundidas.

Antecedentes de la invención

10 Los copolímeros de propileno que contienen entre un 0,1 y un 10 por ciento en peso de etileno, donde se distribuye el comonomero de manera aleatoria en la cadena de polipropileno, son conocidos generalmente como copolímeros de propileno aleatorios. En comparación con los homopolímeros de propileno, dichos copolímeros tienen una estructura molecular que se modifica con la presencia del comonomero, lo que deriva en un grado sustancialmente menor de cristalinidad. Como resultado de ello, los copolímeros tienen una temperatura de fusión menor respecto de los homopolímeros de propileno y también una temperatura de sellado menor y un módulo de elasticidad.

15 Como desventaja, la introducción del comonomero en la cadena de polipropileno ocasiona un aumento significativo en la fracción del polímero que es soluble en xileno a 25°C, donde dicho polímero soluble está compuesto, principalmente, de cadenas de peso molecular más bajo y que contienen porcentajes de comonomeros que son más altos que el contenido promedio del comonomero calculado sobre la base de todo el polímero. La cantidad de fracción soluble aumenta generalmente con el aumento del contenido del comonomero en el copolímero y más allá de los
20 límites definidos, impide el uso de los copolímeros en algunos sectores, por ejemplo, en la preparación de películas para envasar alimentos, salvo que se recurra a una etapa onerosa de eliminación de la fracción soluble. La presencia de cantidades relevantes de dichas fracciones disminuye la fluidez de los gránulos poliméricos, dificultando así las operaciones como las de descarga y transferencia del polímero y aumentando los problemas operativos en la planta de polimerización. Además, la presencia de dichas fracciones solubles en cantidades significativas genera, con el
25 tiempo, fenómenos de deterioro de las propiedades ópticas y organolépticas debido a la migración de estas fracciones a la superficie (floreamiento).

En la técnica se sabe que los copolímeros de propileno aleatorios con mejor distribución del comonomero se obtienen utilizando catalizadores de sitio único.

30 El documento WO2007/45600, por ejemplo, se refiere a copolímeros de propileno aleatorios que tienen un alto índice de fluidez para aplicaciones de soplado por fusión y moldeado por inyección.

Los copolímeros descritos tienen un índice de fluidez que oscila entre 90 y 3000 g/10 min y una distribución de peso molecular menor que 4. Este material se obtiene mediante el uso del sistema catalizador a base de metaloceno. Incluso si los solubles en xileno de este material son menores que 2,2, las otras características, como el alto índice de fluidez y la estrecha distribución del peso molecular hacen que este material no sea perfecto para la producción de película
35 fundidas.

El documento WO2006/120190 se refiere a un copolímero de propileno/etileno aleatorio que tiene un contenido de etileno que oscila entre 4,5 y 7% en peso y Mw/Mn menor que 4. Los copolímeros descritos en este documento muestran un nivel muy bajo de solubles en xileno después de la rotura, pero los solubles en xileno del polímero exreactor son bastante altos.

40 El documento US 6.365.685 (WO 97/31954) se relaciona con copolímeros aleatorios de propileno obtenidos utilizando un catalizador a base de ftalato en combinación con algunos 1,3-diéteres como donadores externos. Los polímeros de propileno aleatorios allí descritos son mejores respecto de los obtenidos con los mismos catalizadores ZN a base de ftalato utilizados en combinación con silanos como donadores externos. Sin embargo, las propiedades de los copolímeros aleatorios aún necesitan mejorar particularmente si se considera que el contenido de los solubles en xileno mencionados en la patente citada es determinado por un método que comprende disolver la muestra entera al punto de ebullición del xileno, disminuir la temperatura de la solución a 0°C y posteriormente permitir que la temperatura se eleve hasta 25°C. Este método, como se muestra en los ejemplos comparativos del presente documento, da lugar a un valor más bajo de solubles en xileno.

Compendio de la invención

50 Se han descubierto copolímeros de propileno/etileno mejorados, obtenidos mediante catalizadores heterogéneos, que tienen una distribución de comonomero mejorada que permite una temperatura de iniciación del sellado baja, mejor transparencia y bajo contenido de xileno soluble.

Los copolímeros de propileno/etileno de la presente divulgación tienen las siguientes características:

- contenido de etileno entre un 1,8% y un 10,0% en peso;

- distribución del peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, mayor que 4,0;
- el contenido de una fracción soluble en xileno (XS) y el contenido de etileno (C2) cumplen la siguiente relación

$$XS < (C2 \times 2.1) - 2.4$$

donde:

- 5 XS = % en peso de la fracción soluble en xileno a 25°C determinado de conformidad con el método dado en la sección de caracterización;
- C2 = % en peso de unidades de etileno en el copolímero determinado mediante RMN de conformidad con el método dado en la sección de caracterización.

Descripción detallada de la invención

- 10 Los copolímeros de propileno/etileno de la presente divulgación tienen las siguientes características:
- contenido de etileno entre 1,8 y 10,0% en peso; preferiblemente comprendido 2,1 y 7,1% en peso más preferiblemente entre 2,7% en peso y 6,3% en peso; incluso más preferiblemente entre 2,9 y 5,3% en peso;
 - distribución de peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, mayor que 4,0, preferiblemente la distribución de peso molecular es menor que 10;
- 15 - el contenido de una fracción soluble en xileno (XS) y el contenido de etileno (C2) cumplen la siguiente relación

$$XS < (C2 \times 2.1) - 2.4$$

donde:

- XS = % en peso de la fracción soluble en xileno a 25°C determinado de conformidad con el método dado en la sección de caracterización;
- 20 C2 = % en peso de unidades de etileno en el copolímero determinado mediante RMN de conformidad con el método dado en la sección de caracterización.
- Preferiblemente, la relación es:

$$XS < (C2 \times 2.1) - 2.6$$

más preferiblemente, la relación es:

$$XS < (C2 \times 2.1) - 2.8$$

- 25 Incluso más preferiblemente, la relación es:
- $$XS < (C2 \times 2.1) - 3.0.$$

El copolímero de propileno/etileno de la presente divulgación se define como que contiene solo comonomeros de propileno y etileno.

- 30 Preferentemente, en el copolímero de propileno/etileno, el índice de fluidez (MFR 230°C 2,16 kg), que se refería a los copolímeros como un grado de reactor (es decir, copolímeros que no han sido sometidos a viscosidades físicas o químicas), oscila entre 0,5 a 75 g/10'; preferiblemente de 2,0 a 25,0 g/10' más preferiblemente de 3,0 a 20,0g/10'; incluso más preferiblemente de 4,0 a 18,0 g/10';

- 35 Preferentemente, en el copolímero de propileno/etileno, las inserciones de 2,1 propileno no se pueden detectar mediante C13 RMN de conformidad con el procedimiento reportado en la sección de caracterización.

- 40 El copolímero de propileno/etileno es particularmente apto para la producción de películas, en particular películas fundidas. La película fundida obtenida con el polímero de propileno/etileno tiene propiedades ópticas particularmente buenas (en una forma no nucleada), como turbidez medida en una película fundida de 50 micras menor que 0,40%, preferiblemente menor que 0,30%; más preferiblemente menor que 0,25% y baja temperatura de inicio de sellado (SIT).

En particular, la diferencia entre el punto de fusión y el SIT es mayor que 17°C; preferiblemente mayor que 18°C, más preferiblemente mayor que 19°C.

El copolímero de propileno etileno divulgado en la presente puede prepararse mediante un proceso que comprende polimerizar un propileno con etileno, en presencia de un catalizador que comprende el producto de reacción entre:

- 5 (i) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Cl y un compuesto donador de electrones caracterizado por el hecho que contiene entre un 0,1 y un 50% en peso de Bi con respecto al peso total de dicho componente catalizador sólido;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y
- (iii) un compuesto donador de electrones (donador externo).

10 Preferentemente, en el componente catalizador, el contenido de Bi oscila entre un 0,5 y un 40%, más preferentemente, entre 1 y 35, especialmente entre un 2 y un 25% en peso y en una realización muy particular entre un 2 y un 20% en peso.

15 Las partículas del componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio oscila entre 5 y 150 nm, preferiblemente entre 20 y 100 nm y más preferiblemente entre 30 y 90 nm. Como partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica, están destinados donde la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y preferentemente menor que 1,3.

En general la cantidad de Mg oscila preferentemente entre un 8% y un 30%, más preferentemente entre un 10% y un 25% en peso.

20 En general la cantidad de Ti oscila preferentemente entre un 0,5% y un 5%, más preferentemente entre un 0,7% y un 3% en peso.

Los compuestos donadores de electrones internos preferidos se seleccionan de ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos opcionalmente sustituidos como ésteres de ácidos benzoico y ftálico. Los ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, etil-benzoato y p-etoxi etil-benzoato.

25 La relación molar Mg/Ti es preferentemente igual o mayor a 13, preferentemente en el rango de 14 a 40 y más preferentemente entre 15 y 40. Consecuentemente, la relación molar Mg/donador es preferentemente mayor a 16, más preferentemente mayor a 17 y oscila generalmente entre 18 y 50.

30 Los átomos Bi derivan, preferentemente, de uno o más compuestos Bi que no tienen enlaces Bi-carbono. En particular, los compuestos Bi pueden seleccionarse de Bi haluros, Bi carbonato, Bi acetato, Bi nitrato, Bi óxido, Bi sulfato, Bi sulfuro. Se prefieren los compuestos en los que Bi tiene la valencia 3+. Entre los Bi haluros, se prefieren los Bi tricloruro y Bi tribromuro. El compuesto Bi más preferido es BiCl₃.

La preparación del componente catalizador sólido se puede llevar a cabo de conformidad con diversos métodos.

35 Según un método, el componente catalizador sólido se puede preparar por reacción de un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)_q-yX_y, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente TiCl₄, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula MgCl₂•pROH, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente entre 2 y 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1 a 18 átomos de carbono. El aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica al mezclar alcohol y cloruro de magnesio en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). A continuación, el aducto se mezcla con un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto creando de este modo una emulsión que se inactiva rápidamente, lo que provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmicamente (80-130°C) con el fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general menor que 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholado o como tal) en TiCl₄ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-135°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con TiCl₄ se puede llevar a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones se puede añadir en las relaciones deseadas durante el tratamiento con TiCl₄.

50 Varias formas están disponibles para agregar uno o más compuestos Bi en la preparación del catalizador. Según la opción preferida, el o los compuestos Bi está/están incorporados directamente en el aducto MgCl₂•pROH durante su preparación. En particular, se puede añadir el compuesto Bi en la etapa inicial de la preparación de aducto mediante la mezcla junto con MgCl₂ y el alcohol. Alternativamente, se puede añadir al aducto fundido antes de la etapa de emulsificación. La cantidad de Bi introdujo rangos de 0,1 a 1 mol por mol de Mg en el aducto. Los compuestos Bi preferidos que serán incorporados directamente en el aducto MgCl₂•pROH son Bi haluros y en particular es BiCl₃. El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar

haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente en mezcla con trialquilaluminios anteriormente mencionados. La relación Al/Ti es superior a 1 y generalmente comprende entre 50 y 2.000.

5 Entre los compuestos dadores de electrones externos adecuados se incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y, particularmente, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

10 Una clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma (a+b+c) es 4; R_6 , R_7 y R_8 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_6 y R_7 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} , en particular, metilo. Entre los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos se incluyen metilciclohexildimetoxisilano (donante C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donante D), diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)-t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)-tioximetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil) dimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano de metilo. Además, se prefieren los compuestos de silicio donde a es 0, c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y R_8 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y t-hexiltrimetoxisilano.

15 El compuesto donador de electrones (iii) se utiliza en una cantidad para producir una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) entre 2,5 y 500, preferentemente entre 3 y 300 y más preferentemente entre 3,5 y 100.

20 El proceso de polimerización se puede llevar a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización en suspensión, con el uso como diluyente de un disolvente de hidrocarburo inerte, o polimerización en masa, con el uso de un monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

25 La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura que oscila entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa. El hidrógeno se utiliza normalmente como un regulador del peso molecular.

30 Se incluyen los siguientes ejemplos con el fin de ilustrar mejor la divulgación y no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

Ejemplos

Determinación de Mg, Ti

35 La determinación del contenido de Mg y Ti en el componente catalizador sólido se llevó a cabo a través de espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo en un "espectrómetro I.C.P ARL Accuris". La muestra se preparó mediante la ponderación analítica, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 ÷ 0,3 gramos de catalizador y 2 gramos de mezcla de litio metaborato/tetraborato de 1/1. Después de agregar algunas gotas de solución KI, el crisol se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para la combustión completa. El residuo se recoge con una solución de HNO_3 al 5% v/v y después [sic]

Determinación de Bi

40 La determinación del contenido de Bi en el componente catalizador sólido se llevó a cabo a través de espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo en un "espectrómetro I.C.P ARL Accuris". La muestra se preparó pesando analíticamente 0,1 ÷ 0,3 gramos de catalizador en un matraz volumétrico de 200 cm^3 . Después de la adición lenta de 10 mililitros de solución de HNO_3 v/v del 65% y 50 cm^3 de agua destilada, la muestra se sometió a una digestión durante 4 ÷ 6 horas. Posteriormente, el matraz volumétrico se diluyó hasta la marca con agua desionizada. La solución resultante se analizó directamente mediante ICP en la longitud de onda siguiente: Bismuto, 223,06 nm.

Determinación del contenido de donador interno

50 La determinación del contenido del donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía de gases. El componente sólido se disolvió en acetona, se añadió un patrón interno, y se analizó una muestra de la fase orgánica en un cromatógrafo de gases, para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de inicio.

Determinación de X.I.

La fracción soluble en xileno se midió según la norma ISO 16152, de 2005, pero con las siguientes desviaciones (entre

corchetes lo formulado por ISO 16152)

i- El volumen de la solución es de 250 ml (200 ml)

ii- Durante la etapa de precipitación a 25°C durante 30 min, la solución se mantuvo, durante los últimos 10 minutos, en agitación mediante un agitador magnético (30 min, sin ninguna agitación en absoluto)

5 iii- La etapa de secado final se realizó al vacío a 70°C (100°C)

El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los originales 2,5 gramos y, a continuación, por diferencia (complementaria a 100), el % de X.I. %

Distribución de peso molecular (Mw/Mn)

10 Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares se midieron a 150°C por medio de un instrumento Waters Alliance GPCV/2000 equipado con cuatro columnas de lecho mixto PLgel Olexis que tienen una granulometría de 13 µm. Las dimensiones de las columnas eran de 300 x 7,8 mm. La fase móvil utilizada se destiló al vacío con 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y el caudal se mantuvo a 1,0 ml/min. La solución de muestra se preparó mediante calentamiento de la muestra con agitación a 150 C en TCB durante una a dos horas. La concentración fue de 1 mg/ml. Para evitar la degradación se añadieron 0,1 g/l de 2,6-di-terc-butil-p-cresol. Se inyectaron 300 µl (valor nominal) de solución en el conjunto de columnas. Se obtuvo una curva de calibración utilizando 10 muestras estándar de poliestireno (kit EasiCal de Agilent) con pesos moleculares en el intervalo de 580 a 7.500.000. Se asumió que los valores K de la relación de Mark-Houwink fueron:

$K = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dl /g y } \alpha = 0,706$ para los patrones de poliestireno,

$K = 1,90 \times 10^{-4} \text{ dl /g y } \alpha = 0,725$ para las muestras experimentales.

20 Se utiliza un ajuste polinómico de tercer orden para interpolar los datos experimentales y obtener la curva de calibración. Se realizaron la adquisición y procesamiento de datos mediante el uso de un Software de datos de cromatografía Waters Empowers 3 con opción de GPC.

Índice de fluidez (MIL)

El índice de fluidez MIL del polímero se determinó de conformidad con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

25 ¹³C RMN de copolímeros de propileno/etileno

Los espectros ¹³C RMN se adquirieron en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con una criosonda, que funciona a 160,91 MHz en el modo de transformación de Fourier a 120°C.

30 El pico del carbono S_{ββ} (nomenclatura de acuerdo con "Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by 13C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode" C. J. Carman, R. A. Harrington y C. E. Wilkes, Macromolecules, 1977, 10, 536) se utilizó como referencia interna a 29,9 ppm. Las muestras se disuelven en 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 a 120°C con un 8 % de concentración p/v. Cada espectro fue adquirido con un pulso de 90°, 15 segundos de demora entre impulsos y CPD para eliminar el acoplamiento 1H-13C. 512 aumentos transitorios fueron almacenados en puntos de datos de 32K utilizando una ventana espectral de 9000 Hz.

35 Las asignaciones de los espectros, la evaluación de la distribución de la tríada y la composición se realizaron de acuerdo con Kakugo "Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with □-titanium trichloride-diethylaluminum chloride" M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, Macro- molecules, 1982, 15, 1150) mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{PPP} &= 100 T_{\beta\beta}/S & \text{PPE} &= 100 T_{\beta\delta}/S & \text{EPE} &= 100 T_{\delta\delta}/S \\ \text{PEP} &= 100 S_{\beta\beta}/S & \text{PEE} &= 100 S_{\beta\delta}/S & \text{EEE} &= 100 (0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta})/S \end{aligned}$$

$$S = T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta}$$

El porcentaje molar del contenido de etileno se evaluó utilizando la siguiente ecuación:

40 $E\% \text{ mol} = 100 * [\text{PEP} + \text{PEE} + \text{EEE}]$ El porcentaje en peso del contenido de etileno se evaluó utilizando la siguiente ecuación:

$$E\% \text{ wt.} = \frac{100 * E\% \text{ mol} * MW_E}{E\% \text{ mol} * MW_E + P\% \text{ mol} * MW_P}$$

donde P% mol es el porcentaje molar del contenido de propileno, mientras que MW_E y MW_P son los pesos moleculares de etileno y propileno, respectivamente.

- 5 El producido de la relación de reactividad $r_1 r_2$ se calculó de conformidad con Carman (C.J. Carman, R.A. Harrington y C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 1977; 10, 536) como:

$$r_1 r_2 = 1 + \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right) - \left(\frac{P}{E} + 1 \right) \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right)^{0.5}$$

- 10 La tacticidad de las secuencias de propileno se calculó como contenido en mm a partir de la relación de PPP mmT□□ (28,90-29,65 ppm) y todo T□□ (29,80-28,37 ppm)

Determinación de regioinversiones:

Determinadas por medio de C^{13} -RMN de conformidad con la metodología descrita por J.C. Randall en "Polymer sequence determination Carbon 13 NMR method", Academic Press 1977. El contenido de las regioinversiones se calculó sobre la base de la concentración relativa de las secuencias de metileno $S_{\alpha\beta} + S_{\beta\beta}$.

- 15 Temperatura de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los puntos de fusión de los polímeros (T_m) se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un calorímetro Perkin Elmer DSC-1, previamente calibrado contra los puntos de fusión de indio, y de acuerdo con la norma ISO 11357-1, 2009, y 11357-3, 2011, a 20°C/min. El peso de las muestras en cada crisol DSC se mantuvo a $6,0 \pm 0,5$ mg. Con el fin de obtener el punto de fusión, la muestra ponderada se selló en bandejas de aluminio y se calentó a 200°C a 20°C/minuto. La muestra se mantuvo a 200°C durante 2 minutos para permitir una fusión completa de todos los cristalitos, después se enfrió a 5°C a 20°C/minuto. Después de reposar 2 minutos a 5°C, la muestra se calentó durante la segunda ejecución a 200°C a 20°C/min. En este segundo calentamiento, la temperatura pico (T_p , m) se tomó como la temperatura de fusión.

Temperatura de inicio del sellado (SIT)

- 25 Preparación de las muestras de película

Algunas películas con un espesor de 50 μm se prepararon mediante la extrusión de cada composición de ensayo en un solo extrusor de tornillo Collin (relación longitud/diámetro de tornillo de 1:25) a una velocidad de estirado de película de 7 m/min y una temperatura de fusión de 210-250°C. Cada película resultante se superpuso sobre una gruesa película de 1.000 μm de un homopolímero de propileno que tiene una fracción insoluble en xileno del 97% en peso y MFR L de 2 g/10 min. Las películas superpuestas se unieron entre sí en una prensa Carver a 200°C bajo una carga de 9000 kg, que se mantuvo durante 5 minutos. Los laminados resultantes se estiraron longitudinal y transversalmente, es decir, biaxialmente, por un factor de 6 con una encintadora TOM larga a 150°C, obteniendo así una película de espesor 20 μm (18 μm de homopolímero + 2 μm de prueba). Se cortaron especímenes de 2x5 cm de las películas.

Determinación de SIT.

- 35 Para cada prueba dos de las muestras anteriores se superpusieron en la alineación, las capas adyacentes que son capas de la composición de ensayo particular. Las muestras superpuestas se sellaron a lo largo de uno de los lados de 2 cm con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado fue de 5 segundos a una presión de 0,1 N/mm². La temperatura de sellado se incrementó 2°C por cada sello, a partir de aproximadamente 10°C menos que la temperatura de fusión de la composición de ensayo. Las muestras selladas se dejaron enfriar y después sus extremos no sellados se unieron a una máquina Instron en el que se ensayaron a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

La SIT es la temperatura mínima de sellado en la que el sello no se rompe cuando una carga de al menos 2 Newtons se aplica en dichas condiciones de prueba.

Determinación de turbidez

- 45 Se han utilizado 50 μm muestras de película preparadas como se describió anteriormente para la medición de la SIT. El valor de turbidez se midió usando una unidad fotométrica Gardner conectado a un tipo nefelímetro UX-10 o un instrumento equivalente que tiene una fuente de luz G.E. 1209 con filtro "C". Las muestras de referencia de turbidez conocidas se utilizaron para calibrar el instrumento.

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

- 50 Se preparó un aducto microesférico $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo Comparativo

5 de WO98/44009, con la diferencia que se agregó BiCl_3 en forma de polvo y en la cantidad indicada en la tabla 1 antes de la alimentación del aceite. El aducto contiene 11,2% en peso de Mg.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido

5 En un reactor con camisa de 300 ml, equipado con un agitador mecánico, condensador y termocupla, se introdujeron 200 L de TiCl_4 a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a 0°C , mientras se agitaba, se añadió secuencialmente ftalato de diisobutilo y 8 kg del aducto esférico (preparado como se ha descrito anteriormente). La cantidad de donador interno cargado era tal para satisfacer una relación molar Mg/donador de 8. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se desvió a 100°C . Después de que se separó el
10 sobrenadante, se añadió TiCl_4 recién preparado adicional para volver a alcanzar el volumen líquido inicial. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1/2 hora. Se volvió a interrumpir la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se desvió a 120°C . El tratamiento con TiCl_4 a 120°C se repitió nuevamente con el mismo procedimiento que antes pero el tiempo de tratamiento se redujo a 15 minutos. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces en gradiente de temperatura a 60°C y una vez a temperatura ambiente.
15 Luego, el sólido obtenido se secó al vacío.

Copolimerización de propileno/etileno Ejemplos 1-2

Tratamiento de prepolimerización

20 Antes de ser introducido en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente se pone en contacto con trietilaluminio (TEAL) y metilciclohexildimetoxisilano (donador C) en una relación presentada en la tabla 1. La mezcla resultante se sometió a prepolimerización mediante el mantenimiento en suspensión en propileno líquido a 20°C durante aproximadamente 5 minutos antes de introducirla en el reactor de polimerización.

Polimerización

25 Se preparan los copolímeros por polimerización de propileno y etileno en presencia de un catalizador bajo condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización como se describe en EP 1 012 195. El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, el tubo vertical ascendente y el tubo vertical descendente. Las condiciones de fluidización rápida se establecieron en el tubo vertical ascendente mediante el reciclaje de gas del separador de gas/sólido. En los ejemplos 1-2 no se utilizó una barrera alimentación. El polvo se descargó de forma continua y se secó bajo un flujo de nitrógeno. Las principales condiciones de polimerización aparecen en la tabla 1. La caracterización del polímero se informa en la tabla 4.

Tabla 1

		Ej. 1	Ej. 2a
alimentación del catalizador	g/h	10	10
catalizador/TEAL	g/g	6	6
TEAL/C donador	g/g	5	3
Temperatura de polimerización	$^\circ\text{C}$	75	70
Presión	Bar-g	28	27
H2/C3	mol/mol	0,019	0,031
C2/C2+C3	mol/mol	0,023	0,028
tiempo de residencia	min	66	79
C2=etileno; C3=propileno; H2=hidrógeno			

Ejemplos comparativos 3-5

Los ejemplos comparativos 3-5 son la repetición de los ejemplos 1, 3 y 4 de US 6.365.685 en la que se determinó XS de acuerdo con el método dado en la sección de caracterización anterior. Los resultados se informan en la tabla 2.

35

Tabla 2

ejemplo comparativo	3	4	5
C2 % en peso	2,3	4	6
Xs % en peso	2,8	6,4	14,0
C2x2,1-2,4	2,4	6,0	10,2

Ejemplo comparativo 6Procedimiento para la preparación del aducto esférico

- 5 El aducto microesférico de $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ se preparó de conformidad con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 5 del documento WO98/440091. El aducto contiene 11,2% en peso de Mg.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido

El componente catalizador sólido se ha preparado de conformidad con el método descrito anteriormente.

Polimerización

Tratamiento de prepolimerización

- 10 Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente, se ha puesto en contacto con trietil aluminio (TEAL) y metilciclohexildimetoxisilano (donador C) en la relación presentada en la tabla 1. La mezcla resultante se sometió a prepolimerización mediante el mantenimiento en suspensión en propileno líquido a 20°C durante aproximadamente 5 minutos antes de introducirla en el reactor de polimerización.
- 15 El proceso de polimerización se lleva a cabo de modo continuo en una serie de dos reactores equipados con dispositivos para transferir el producto desde un reactor a otro inmediatamente próximo. Los dos reactores son reactores de bucle en fase líquida. El hidrógeno se usa como regulador de peso molecular. La fase gaseosa (propileno, etileno e hidrógeno) se analiza continuamente mediante cromatografía de gases. Las condiciones de polimerización se informan en la tabla 3. La caracterización del polímero se informa en la tabla 4.

Tabla 3

Reactor de bucle en fase líquida	
alimentación del catalizador g/h	10
catalizador/TEAL g/g	6
TEAL/C donador	3
Temperatura °C	67
Presión, bar	34
Tiempo de residencia, min.	81
Mol ppm H2 alimentado	1500
Alimentación con C2 (kg/h)	2,3
C2 - bucle % en peso	3,3
% Solubles en xileno	6,2
C2= etileno; C3 = propileno; H2 = hidrógeno	

ES 2 743 475 T3

Tabla 4

Ej.		1	2	Ej. Comp. 6
MFR	g/10'	13,2	9,3	11,6
C2	%	3,0	4,0	3,3
XS	%	3,2	5,2	6,2
Mw/Mn		4,1	4,4	>4,0
C2x2.1-2,4		3,9	6,0	4,53
Tm	°C	144,1	139,1	144,0
Caracterización película fundida 50 micrones				
Turbidez	%	0,19	0,14	0,19
SIT.	°C	123	118	124

De la tabla 4 resulta claramente que la película obtenida con el copolímero aleatorio de conformidad con la invención muestra una mejor turbidez y una mayor diferencia entre el punto de fusión y el SIT

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de propileno/etileno caracterizado por lo siguiente:

- contenido de etileno entre un 1,8% y un 10,0% en peso;
- distribución del peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, mayor que 4,0;

5 - el contenido de una fracción soluble en xileno (XS) y el contenido de etileno (C2) cumplen la siguiente relación

$$XS < (C2 \times 2.1) - 2.4$$

donde:

XS = % en peso de la fracción soluble en xileno a 25°C;

C2 = % en peso de unidades de etileno en el copolímero determinado mediante RMN.

10 2. El copolímero de propileno/etileno de conformidad con la reivindicación 1, donde el contenido de etileno oscila entre 2,1 y 7,1% en peso.

3. El copolímero de propileno etileno de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, donde el contenido de etileno oscila entre 2,7 y 6,3% en peso.

15 4. El copolímero de propileno/etileno de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el índice de fluidez (MFR 230°C 2,16kg) referido a los copolímeros como un grado del reactor oscila entre 0,5 y 75 g/10'.

5. El copolímero de propileno/etileno de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el índice de fluidez (MFR 230°C 2,16kg) referido a los copolímeros como un grado del reactor oscila entre 2,0 y 25,0 g/10'.

6. El copolímero de propileno/etileno de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el contenido de fracción soluble en xileno (XS) y el contenido de etileno (C2) cumplen la siguiente relación:

$$XS < (C2 \times 2.1) - 2.6$$

20

7. Una película fundida que comprende el copolímero de propileno/etileno de las reivindicaciones 1 a 6.