(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 769 029**

(51) Int. CI.:

C08F 210/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2016 PCT/EP2016/055445**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16146578**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2016 E 16711189 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3271408**

(54) Título: **Terpolímero a base de propileno**

(30) Prioridad:

19.03.2015 EP 15159865

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MARZOLLA, ROBERTA;
MASSARI, PAOLA;
MARTINI, NICOLETTA;
CIARAFONI, MARCO y
CAPUTO, TIZIANA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Terpolímero a base de propileno

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con terpolímeros de propileno, etileno, 1-buteno que tienen buenas propiedades ópticas y mecánicas y una temperatura de inicio de sellado (SIT) baja en películas.

Antecedentes de la invención

Las películas hechas de copolímeros o terpolímeros de propileno son conocidas en la técnica.
Se usan los copolímeros o terpolímeros de propileno porque, con respecto a los homopolímeros de propileno, se caracterizan por un mejor impacto, menos rigidez y mayor transparencia. Sin embargo, en algunos casos, es difícil encontrar el equilibrio aceptable entre dichas propiedades, particularmente cuando se desean propiedades que contrastan entre sí. Cuando se desea una suavidad particular, por ejemplo, ésta se obtiene comúnmente en presencia de una cantidad alta de fracciones solubles en xileno que las hacen poco aptas para aplicaciones de contacto con alimentos.

La patente de EE.UU. No. US 6.221.984 divulga copolímeros de propileno con etileno aleatorios y al menos una alfa-olefina C_4-C_{10} y un proceso para preparar dichos copolímeros aleatorios, los cuales se pueden usar en películas, fibras o moldeados. En particular, los terpolímeros obtenidos mediante el proceso divulgado en esta memoria descriptiva son particularmente adecuados para películas de envasado de alimentos dadas sus bajas proporciones de partículas poliméricas solubles en xileno (Ejemplos 1-3) pero no son adecuados para aplicaciones que requieren cierto grado de suavidad.

Por otro lado, cuando aumenta la fracción soluble en xileno (ejemplos comparativos 1 y 2) y aumenta la suavidad, la temperatura de inicio del sellado y las propiedades ópticas se tornan insatisfactorias.

El documento WO 03/037981 divulga tubos hechos de al menos una composición de propileno obtenida mediante un proceso llevado a cabo en un reactor que comprende dos zonas de polimerización interconectadas.

Dicho proceso proporciona composiciones de polipropileno con resistencia alta a la rigidez y al impacto particularmente adecuadas para tubos. Cuando la composición de propileno es un copolímero de propilenetileno-buteno-1, el módulo de flexión es mayor que 700 MPa.

La composición de propileno divulgada por el documento WO 03/037981 no se puede usar en la preparación de películas cuando se requiere cierto grado de suavidad.

Además, el documento WO 98/58971 divulga un proceso para producir terpolímeros de propileno, etileno y otras alfa-olefinas que comprende reactores de fase gaseosa y suspensión conectados entre sí. El proceso comprende el uso de una combinación de dos o más reactores conectados en una cascada para producir un producto polimérico que exhibe una relación entre etileno y buteno menor que 0,3. Dicha distribución de comonómero produce un material que tiene un contenido soluble bajo en hexano y buenas propiedades ópticas.

La desventaja relacionada con el producto de terpolímero mencionado anteriormente es la temperatura de fusión muy baja y la estrecha ventana de procesabilidad. De hecho, respecto del contenido de unidades de comonómero determinadas, cuanto mayor es la temperatura de fusión del copolímero, más grande es su ventana de procesabilidad.
El documento WO 2009/019169 se relaciona con un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno preparado en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas. Dicho terpolímero tiene, entre otras características, la relación entre la cantidad de etileno (% en peso) y la cantidad de 1-buteno (% en peso) que oscila entre 0,1 y 0,8 y una fracción soluble en xileno a 25°C mayor que 9% en peso.

El solicitante descubrió que al aumentar la relación etileno/1-buteno (% en peso/% en peso), es posible obtener un material que tiene una SIT baja y mejor transparencia. Por lo tanto, hace a este material apto para películas.

Compendio de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente divulgación es un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que contiene:

a) entre 1,8% en peso y 5,9% en peso de unidades derivadas de etileno;

b) entre 2,0% en peso y 4,5% en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

donde:

la relación entre el % en peso de C2/ % en peso de C4 oscila entre 0,9 y 1,3; donde el % en peso de C2 es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y % en peso de C4 es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

el caudal de fusión oscila entre 1,0 y 30,0 g/10 min.,

la fracción soluble en xileno a 25°C se encuentra entre 10% en peso y 30% en peso.

Descripción detallada de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente divulgación es un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que contiene:

a) entre 1,8% en peso y 5,9% en peso, preferentemente entre un 3,3% en peso y 4,6% en peso, más preferentemente entre 3,5% en peso y 4,4% en peso de unidades derivadas de etileno;

b) entre un 2,0% en pes o y 4,5% en peso, preferentemente entre un 2,8% en peso y un 4,2% en peso, más preferentemente entre un 3,2% en peso y un 4,0% en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

donde:

la relación entre el % en peso de C2/ % en peso de C4 oscila entre 0,9 y 1,3; preferentemente entre 0,9 y 1,2; más preferentemente, entre 1,0 y 1,1; donde el % en peso de C2 es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y el % en peso de C4 es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

el caudal de fusión oscila entre 1,0 y 30,0 g/10 min.; preferentemente, entre 3,0 y 25,0 g/10 min., más preferentemente entre 4,0 y 15,0 g/10 min

la fracción soluble en xileno a 25°C se encuentra entre un 10,0% en peso y un 30,0% en peso; preferentemente entre un 12,0% en peso y un 25,0% en peso; más preferentemente entre un 15,5 % en peso y un 21% en peso.

El término terpolímero en la presente divulgación significa un polímero que solo contiene propileno, etileno y unidades derivadas de 1-buteno.

Preferentemente el terpolímero de la presente invención tiene una opacidad medida en una película fundida de 50µm menor que un 0,18 %, más preferentemente menor que un 0,15%, aún más preferentemente menor que un 0,13%.

Preferentemente, el terpolímero de la presente invención tiene una temperatura de inicio del sellado (SIT), medida como se divulgó anteriormente, menor que 110°C; más preferentemente, menor que 108,0°C, incluso más preferentemente, la SIT es menor que 107,5°C.

El terpolímero de la presente invención se puede obtener con un proceso de polimerización llevado a cabo en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas.

Un proceso de polimerización llevado a cabo en un reactor de polimerización de fase gaseosa que comprende al menos dos zonas de polimerización interconectadas se describe en la patente europea EP 782587.
El proceso se lleva a cabo en una primera zona de polimerización y una segunda zona de polimerización interconectadas en las que se colocan propileno, etileno y 1-buteno en presencia de un sistema catalizador y a partir de las cuales se descarga el polímero producido. Las partículas poliméricas crecientes fluyen a través de la primera de dichas zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización rápidas, salen de la primera zona de polimerización e ingresan en la segunda zona de polimerización (tubo descendente) a través de la cual fluyen en una forma densificada bajo la acción de gravedad, salen de la segunda zona de polimerización y se reintroducen en dicha primera zona de polimerización, estableciendo una circulación del polímero entre las dos zonas de polimerización. En general, las condiciones de fluidización rápida en la primera zona de polimerización se establecen colocando la mezcla gaseosa de monómeros por debajo del punto de reintroducción del polímero creciente en la primera zona de polimerización. La velocidad del gas de transporte hacia la primera zona de polimerización es mayor que la velocidad de transporte en las condiciones operativas y se encuentra entre 2 y 15 m/s. En la segunda zona de polimerización, donde el polímero fluye en forma densa bajo la acción de gravedad, se alcanzan valores altos de densidad del sólido que enfocan la densidad a granel del polímero; por lo tanto, se puede tener una ganancia positiva en presión a lo largo de la dirección del flujo, para que sea posible reintroducir el polímero en la primera zona de reacción sin la ayuda de medios mecánicos. De esta forma, se configura una circulación de 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. Opcionalmente, uno o más gases inertes, como nitrógeno o un hidrocarburo alifático, se mantienen en las zonas de polimerización en las cantidades en las que la suma de las presiones parciales de los gases inertes oscila, preferentemente, entre un 5 y un 80% de la presión total de los gases. Los parámetros operativos, como por ejemplo la temperatura, son los parámetros habituales en los procesos de polimerización de olefinas de fase gaseosa, por ejemplo entre 50°C y 120°C. El proceso se puede llevar a cabo en presión operativa entre 0,5 y 10 MPa,

preferentemente entre 1,5 y 6 MPa.

Preferentemente, los distintos componentes catalizadores se alimentan en la primera zona de polimerización, en un punto de dicha primera zona de polimerización. Sin embargo, también se pueden alimentar en algún punto de la segunda zona de polimerización. Los reguladores del peso molecular conocidos en la técnica, particularmente hidrógeno, se pueden usar para regular el peso molecular del polímero en crecimiento.

Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados para producir los terpolímeros de propileno de la presente divulgación comprenden un componente catalizador sólido que comprende al menos un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y al menos un compuesto donador de electrones (donador interno), ambos soportados en cloruro de magnesio. Los sistemas de los catalizadores Ziegler-Natta comprenden, además, un compuesto de organoaluminio como co-catalizador esencial y opcionalmente, un compuesto donador de electrones externo.

Los sistemas catalizadores adecuados se describen en las patentes europeas EP45977, EP361494, EP728769, EP 1272533 y en la solicitud de patente internacional WO00/63261.

Preferentemente, el componente catalizador sólido comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones seleccionado de mono y diésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen los grupos -COOH en la posición orto, donde al menos uno del radical hidrocarbilo R de los grupos -COOR contiene entre 1 y 20 átomos de carbono. Particularmente, preferentemente el donador de electrones se selecciona de di-n-propilo, di-n-butilo, diisobutilo, di-n-heptilo, di-2-etilhexilo, di-n-octilo, di-neopentil ftalatos.

De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, donde n es la valencia de titanio, e y es un número entre 1 y n, preferentemente $TiCl_4$, donde un cloruro de magnesio deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 2 y 3,5 y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Posteriormente, la emulsión se enfría rápidamente solidificando el aducto en la forma de partículas esféricas. Los ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos US 4.399.054 y US 4.469.648. El aducto así obtenido puede reaccionar directamente con el compuesto de TI o puede someterse, previamente, a una desalcoholación térmica controlada (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles de alcohol es menor que 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de TI se puede llevar a cabo suspendiendo el aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede realizar una o más veces. El donador interno se puede agregar durante el tratamiento con $TiCl_4$ y el tratamiento con el compuesto donador de electrones se puede repetir una o más veces. El compuesto donador de electrones interno se usa en la relación molar respecto de $MgCl_2$ de entre 0,01 y 1, preferentemente de 0,05 a 0,5. La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describe por ejemplo en la solicitud de patente europea EP-A-395083 y en la solicitud de patente internacional WO98/44009.Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área de superficie (a través del método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m^2/g y preferentemente entre 50 y 400 m^2/g y una porosidad total (a través del método B.E.T.) mayor que 0,2 cm^3/g, preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g. La porosidad (el método Hg) debido a poros con un radio de hasta 10.000Å oscila entre 0,3 y 1,5 cm^3/g, preferentemente entre 0,45 y 1 cm^3/g.

El compuesto de organoaluminio es preferentemente un Al-alquilo seleccionado de compuestos de trialquil aluminio, como por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.

Los compuestos donadores de electrones preferidos incluyen compuestos de silicio, ésteres como 4-etoxibenzoato de etilo, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es una de compuestos de silicio de fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de (a+b+c) es 4; R^5, R^6, y R^7, son alquilo, cicloalquilo o radicales arilo con 1 a 18 átomos de carbono que contienen, opcionalmente, heteroátomos. Se prefieren, particularmente, metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, 2-etil-piperidinil-2-t-butildimetoxisilano y 1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano y 1,1,1-trifluoropropil-metil-dimetoxisilano. El compuesto donador de electrones externo se usa en una cantidad para alcanzar una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones entre 0,1 y 500.

El sistema catalítico se puede pre contactar (pre-polimerizar) con pequeñas cantidades de olefinas. El peso molecular de los terpolímeros de propileno se puede regular usando reguladores conocidos, como hidrógeno.

El terpolímero de la presente divulgación se divulga, particularmente, para aplicaciones como películas fundidas y películas orientadas, películas de BOPP, películas termosellables y todas las aplicaciones que requieren termosellado

y suavidad. Dichos terpolímeros de propileno tienen un buen equilibrio entre propiedades ópticas y propiedades de sellado combinadas con buenas propiedades de contracción y suavidad.

Los terpolímeros de propileno de la invención podrían comprender al menos un agente nucleante. Preferentemente, los terpolímeros de propileno comprenden hasta 2500 ppm, más preferentemente entre 500 y 2000 ppm, de al menos un agente nucleante.

Los terpolímeros de propileno que comprenden al menos un agente nucleante son particularmente adecuados para producir películas sopladas.

Al menos un agente nucleante se puede seleccionar de aditivos inorgánicos como talco, sílice, o caolín, sales de ácidos monocarboxílico o policarboxílico, por ejemplo, benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, dibencilidenosorbitol o sus derivados de alquilo C_1-C_8 sustituidos como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol o sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, sal de sodio o litio de 2,2'-metilenobis(4,6-di-tert-butilenil)fosfato. Los agentes nucleantes particularmente preferidos son 3,4-dimetildibencilidenosorbitol; aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato]; 2,2'-metileno-bis(4,6-ditertbutilfenil)fosfato de sodio y ácido biciclo[2,2,1]heptano-2,3-dicarboxílico, sal disódica (1R,2R,3R,4S) y HPN-20E que contiene compuestos de zinc y sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. El agente nucleante se puede agregar al terpolímero de propileno mediante métodos conocidos, como mediante mezcla por fusión de al menos un agente nucleante y el terpolímero de propileno en condiciones de cizalla en un extrusor convencional.

Los terpolímeros de propileno obtenidos mediante el proceso de la presente invención se pueden agregar posteriormente con aditivos adicionales empleados comúnmente en el campo de poliolefinas, como antioxidantes, estabilizantes de la luz, antiácidos, colorantes y rellenos.

Para alcanzar el MFR del terpolímero, también es posible someter un polímero que tiene un MFR inferior a viscorreducción. Para someter el polímero a viscorreducción, se puede utilizar un agente de viscorreducción, tal como peróxidos. Con la viscorreducción, es posible ajustar el MFR del producto.

Los siguientes ejemplos no limitantes se brindan para ilustrar mejor la presente invención.

Ejemplos

Se utilizaron los siguientes métodos de caracterización en la prueba de los terpolímeros de propileno producidos.

Determinación del contenido de comonómero:

El contenido de comonómeros se ha determinado mediante espectroscopia infrarroja recolectando el espectro IR de la muestra frente a un fondo de aire con un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Los parámetros de adquisición de datos del instrumento son los siguientes:

tiempo de purgado: 30 segundos mínimo

tiempo de recolección: 3 minutos mínimo

apodización: Happ-Genzel

resolución: 2 cm-1.

Preparación de la muestra:

Con el uso de una prensa hidráulica, se obtiene una lámina gruesa presionando aproximadamente 1 g de muestra entre dos papeles de aluminio. Si la homogeneidad está en cuestión, se recomienda un mínimo de dos operaciones de presión. Se corta una pequeña porción de esta lámina para moldear una película. El espesor recomendado para la película oscila entre 0,02-0,05 cm (8 - 20 mils).

La temperatura de presión es 18±10°C (356°F) y aproximadamente una presión de 10 kg/cm2 (142,2 PSI) durante aproximadamente un minuto. Se libera la presión y se remueve la muestra de la prensa y enfría hasta la temperatura ambiente.

El espectro de una película de polímero prensada se registra en absorbancia frente a números de onda (cm-1). Las siguientes mediciones se utilizan para calcular el contenido de etileno y 1-buteno:

El área (At) de las bandas de absorción de la combinación entre 4482 y 3950 cm -1, que se utiliza para la normalización espectrométrica del espesor de la película.

El área (AC2) de la banda de absorción entre 750-700 cm-1 después de dos sustracciones espectrométricas consecutivas adecuadas de un espectro de polipropileno isotáctico no aditivo y del espectro de referencia de un copolímero aleatorio de 1-buteno y propileno en el intervalo de 800-690 cm-1.

La altura (DC4) de la banda de absorción en 769 cm-1 (valor máximo), después de dos sustracciones espectroscópicas consecutivas adecuadas de un espectro de polipropileno isotáctico no aditivo y después de un espectro de referencia de un copolímero de propileno y etileno aleatorio en el intervalo de 800-690 cm-1.

Para calcular la calibración del contenido de etileno y 1-buteno se necesitan líneas rectas para etileno y 1-buteno obtenidas usando las muestras de cantidad conocida de etileno y 1-buteno:

Calibración de etileno:

Se obtiene la línea recta de calibración mediante la esquematización de AC2/At frente al porcentaje molar de etileno (%C2m). La pendiente GC2 se calcula de una regresión lineal.

Calibración de 1-buteno

Se obtiene una línea recta de calibración esquematizando DC4/At frente al porcentaje molar de buteno (%C4m). La pendiente GC4 se calcula de una regresión lineal.

El espectro de la muestra desconocida se registra y posteriormente se calculan (At), (AC2) y (DC4) de la muestra desconocida. El contenido de etileno (% de fracción molar C2m) de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$\%C2m = \frac{1}{Gc2} \cdot \frac{Ac2}{At}$$

El contenido de 1-buteno (% de fracción molar C4m) de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$\%C4m = \frac{1}{G_{C4}} \cdot \left(\frac{A_{C4}}{A_t} - I_{C4}\right)$$

El contenido de propileno (fracción molar C3m) se calcula de la siguiente manera:

$$C3m = 100 - \%C4m - \%C2m$$

Los contenidos en peso de etileno, 1-buteno se calculan de la siguiente manera:

$$\%C2wt = 100 \cdot \frac{28 \cdot C2m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

$$\%C4wt = 100 \cdot \frac{56 \cdot C4m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

Solubilidad en xileno: 2,5 g de polímero se disuelven en 250 ml de xileno a 135°C en agitación. Después de 20 minutos, la solución se deja enfriar hasta 25°C, aún en agitación, y posteriormente se deja reposar durante 30 minutos. El precipitado se filtra con papel de filtro, la solución se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 80°C hasta alcanzar un peso constante. Por lo tanto, se calcula el porcentaje en peso del polímero soluble e insoluble a temperatura ambiente (25°C)

Caudal de fusión (MFR"L"): Se determina de acuerdo con ISO 1133 230°C, 2,16 kg.

Módulo de flexión: Determinada de acuerdo con el método de ISO 178.

Temperatura de fusión: Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), ponderando 6±1 mg, se calienta a 220 ± 1°C a una velocidad de 20 °C/min y se mantiene a

220 ± 1°C durante 2 minutos en un flujo de nitrógeno y posteriormente, se enfría a una velocidad de 20° C/min hasta 40 ± 2°C, y se mantiene a esta temperatura durante 2 minutos para cristalizar la muestra. Posteriormente, la muestra se vuelve a fusionar a una velocidad de elevación de temperatura de 20°C/min. hasta 220°C ±1. El análisis de fusión se registra, se obtiene un termograma y a partir de ello, se leen las temperaturas de fusión y de cristalización.

-Temperatura de inicio de sellado (SIT):

Se determina de la siguiente manera.

Preparación de especímenes de película

Algunas películas con un espesor de 50 µm se preparan extruyendo cada composición de prueba en un extrusor de Collin de un solo tornillo (relación de longitud/diámetro del tornillo: 25) a una velocidad de dibujo de película de 7 m/min., y una temperatura de fusión de 210-250°C. Cada película resultante se superpone en una película de homopolímero de propileno de un espesor de 100 µm que tiene un índice de isotacticidad de 97 y un MFR L de 2 g/10 min. Las películas superpuestas se enlazan entre sí en una prensa Carver a 200°C bajo una carga de 9000 kg, que se mantiene durante 5 minutos.

Las láminas resultantes se estiran de manera longitudinal y transversal, es decir, de forma biaxial, mediante un factor 6 con un ensanchador de película largo TM a 150°C obteniendo una película de un espesor de 20 µm (homopolímero de 18 µm + una composición de prueba de 2 µm).

Se cortan especímenes de 2 x 5 cm de las películas.

Determinación de la S.I.T.

Para cada prueba se superponen dos de los especímenes en alineación, siendo las capas adyacentes capas de la composición de prueba particular. Los especímenes superpuestos se sellan a lo largo de uno de los lados de 5 cm con un Sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es de 0,5 segundos a una presión de 0,1 N/mm². La temperatura de sellado aumenta para cada sello, comenzando con aproximadamente 10°C menos que la temperatura de fusión de la composición de prueba. Las muestras selladas se dejan enfriar y posteriormente sus extremos sin sellar se unen a una máquina Instron donde se prueban a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

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

- Opacidad (en una placa de 50 µm):

Se determina en películas fundidas de 50 µm de espesor de la composición de prueba. La medición se realizó en una porción de 50x50 mm cortada de la zona central de la película.

El instrumento usado para la prueba fue un fotómetro Gardner con un medidor de opacidad UX-10 equipado con una lámpara G.E. 1209 y filtro C. El instrumento se calibró realizando una medición en ausencia de la muestra (0% de opacidad) y una medición con un haz de luz interceptado (100% de opacidad).

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 2-3:

Los terpolímeros de propileno se preparan polimerizando propileno, etileno y buteno-1 en presencia de un catalizador Ziegler-Natta altamente estereoespecífico.

Preparación del componente catalizador sólido

En un reactor de vidrio de 5 cuellos de 2000 mL, equipado con un agitador mecánico, una cubierta y un termopar, purgado con nitrógeno, se introdujeron 1000 mL de $TiCl_4$ y el reactor se enfrió a -5°C. Durante la agitación, se agregaron 60,0 g de $MgCl_2 \cdot 1.7C_2H_5OH$ microesferoide que teníaun tamaño de partícula de 58 µm (preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1 del documento EP728769) a -5°C. La temperatura se elevó a 40°C y se agregó una cantidad de dietil 2,3-diisopropilsuccinato para tener una relación molar de Mg/succinato de 13. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos. Posteriormente, la agitación se detuvo durante 15 minutos y el sólido reposó. Se recolectó el líquido. Después de la recolección, se agregaron $TiCl_4$ nuevo y una cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno de forma tal de tener una relación molar Mg/diéter de 26. Posteriormente, la temperatura se elevó a 110°C y se mantuvo durante 30 minutos en agitación. Posteriormente el reactor se enfrió a 75°C y el agitador se detuvo durante 15 minutos. Después de la sedimentación y la extracción, se agregó $TiCl_4$ nuevo. Posteriormente, la temperatura se elevó a 90°C y la suspensión se agitó durante 15 minutos. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 75°C y el agitador se detuvo, durante 15 minutos. Después de la sedimentación y la extracción, el sólido se lavó seis veces en hexano anhidro (6 x 1000 ml) a 60°C y una vez con hexano a 25°. El sólido se secó en un rotavapor.

Preparación del sistema catalizador

Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente se puso en contacto con trietilaluminio (TEAL) y diciclopentildimetoxisilano (DCPMS) a una temperatura de 15°C.

Los terpolímeros de propileno de los ejemplos se prepararon en un reactor de polimerización de fase gaseosa único que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, un tubo ascendente y un tubo descendente, como se describe en la patente europea EP782587.

En el reactor de polimerización se producen los terpolímeros de propileno colocando en un flujo continuo y constante dentro del sistema catalizador prepolimerizado, hidrógeno (utilizado como regulador del peso molecular), propileno, etileno y buteno- 1 en el estado gaseoso (las cantidades de alimentación expresadas en mol/mol se muestran en la tabla 1). Las partículas poliméricas que salen de la etapa de polimerización se sometieron a un tratamiento de vapor para removerlos monómeros sin reaccionar y se secaron.

La tabla 1 muestra los parámetros del proceso de la polimerización de los terpolímeros de propileno de los ejemplos 1-2.

La tabla 2 muestra las propiedades medidas en los terpolímeros de propileno producidos en los ejemplos 1-2 y el ejemplo comparativo 3.

Tabla 1

Ej.	Comp. 2	Ej. 1	Comp. 3
Temperatura, °C	70	70	70
TEA/CAT, g/g	6	6	6
TEAL/Donador Ext., g/g	4	4	4
PREPOLIMERIZACIÓN			
Temperatura, °C	701	70	70
POLIMERIZACIÓN			
Temperatura, °C	70	70	70
Presión, barg	23	23	23
Tiempo de residencia min.	90	90	90
H2/C3, mol/mol	0,012	0,014	0,012
C2/C2+C3 mol/mol	0,04	0,025	0,022
C4/C4+C3, mol/mol	0,032	0,070	0,092
MFR, g/10 min	0,98	0,62	0,79
Propileno C3, etileno C2, 1-buteno C4			

Las partículas poliméricas de los ejemplos 1-3 se introducen en un extrusor, donde se mezclan con 500 ppm de Irganox 1010 y 1000 ppm de Irgafos 168, 500 ppm de estearato de Ca y 270 ppm de PEROXAN HX. Las partículas poliméricas se extruden en atmósfera de nitrógeno en un extrusor de dos tornillos, a una velocidad de rotación de 250 rpm y una temperatura de fusión de 200-250°C.

Tabla 2

Ejemplo	Comp. 2 4-837	Ej. 1 4-838	Comp. 3 4-839
Contenido de etileno, % en peso	4,8	3,7	3,1
Contenido de buteno, % en peso	1,2	3,7	5,0
Relación etileno – buteno-1	4,0	1,0	0,6
XS, % en peso	16,8	14,9	16,7
MFR, g/10 min	5,5	5,9	6,0
Temperatura de fusión, °C	133,1	130,2	130,3
SIT, °C	110,0	107,0	107,0
Opacidad en película de 50 µm, %	0,19	0,10	0,20
Módulo de flexión, MPa	500	520	550

El terpolímero de la presente invención muestra una SIT mejorada junto con una mejor opacidad y un módulo de flexión comparable respecto de los ejemplos comparativos pero tiene una cantidad inferior de extraíbles de xileno.

REIVINDICACIONES

1. Un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que contiene:

a) entre un 1,8% en peso y 5,9% en peso de unidades derivadas de etileno;

b) entre un 2,0% en peso y 4,5% en peso de unidades derivadas de 1-buteno, donde:

i) la relación % en peso de C2/% en peso de C4 oscila entre 0,9 y 1,3; donde el % en peso de C2 es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y el % en peso de C4 es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

ii) el caudal de fusión (ISO1133 230°C, 2,16 kg) oscila entre 1,0 y 30,0 g/10 min.,

iii) la fracción soluble en xileno a 25°C se encuentra entre 10% en peso y 30% en peso.

2. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación entre el % en peso de C2 y el % en peso de C4 oscila entre 0,9 y 1,2.

3. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 que contiene entre un 3,3 % en peso y un 4,6 % en peso de unidades derivadas de etileno y entre un 2,8% en peso y 4,2% en peso de unidades derivadas de 1-buteno.

4. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene entre un 3,5% en peso y un 4,4% en peso de unidades derivadas de etileno y entre un 3,2 % en peso y un 4,03 % en peso de unidades derivadas de 1-buteno.

5. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la opacidad se mide en una película fundida de 50 µm menor que un 0,18%.

6. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura de inicio del sellado (SIT) es menor que 110,0°C.

7. Una película que comprende terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de las reivindicaciones 1 a 6.

8. La película de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende, además, un agente nucleante.