

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 968**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04777974**

96 Fecha de presentación: **09.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1680451**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.07.2006**

54 Título: **PROPIEDADES MEJORADAS DE MEZCLAS DE POLIOLEFINAS Y ARTÍCULOS FABRICADOS CON ESTAS MEZCLAS.**

30 Prioridad:
28.07.2003 US 628222

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2012

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es:
**MUSGRAVE, Michael;
SUN, Likuo y
MILLER, Mark**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 375 968 T3

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

DESCRIPCIÓN

Propiedades mejoradas de mezclas de poliolefinas y artículos fabricados con estas mezclas.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a mezclas de poliolefinas que se pueden usar para fabricar películas que tienen una tenacidad mecánica mejorada, un nivel acrecentado de resistencia al impacto o buena claridad óptica. Más en particular, la presente invención se refiere a un copolímero al azar de etileno-propileno (C_{2-3}) mezclado con copolímeros basados en polietileno catalizados por un metaloceno, terpolímeros basados en polietileno catalizados por un metaloceno o polímeros de polipropileno sindiotáctico. Las mezclas de poliolefinas de la presente invención pueden conformarse a películas.

10 Antecedentes de la invención

En la fabricación de películas, hojas y artículos similares tradicionalmente se han usado homopolímeros de calidad película. Recientemente, una mezcla de resina usando un material de base de copolímero al azar C_{2-3} y un aditivo de un copolímero de etileno/alfa olefina catalizado con un catalizador Ziegler-Natta ha demostrado que tiene propiedades mejoradas de películas (tal como resistencia al impacto, resistencia al desgarro, resistencia a tracción y módulo elástico) en comparación con homopolímeros de calidad película. Puesto que el copolímero de etileno/alfa-olefina, por ejemplo, TAFMER asequible de Mitsui Petrochemical, de Tokio, Japón, es relativamente caro en comparación con homopolímeros convencionales de calidad película, sería deseable descubrir aditivos alternativos que costaran menos que el copolímero de etileno/alfa-olefina pero que tuvieran propiedades equivalentes de las películas. Análogamente, sería también deseable el descubrimiento de aditivos que proporcionen más ventajas en cuanto a la resistencia de una película sin aumento o un aumento pequeño del coste.

Sumario de la invención

De acuerdo con una realización, una mezcla de polímeros incluye un copolímero al azar de etileno-propileno (C_{2-3}) y un modificador seleccionado entre el grupo constituido por un copolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, un terpolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, y un homopolímero sindiotáctico de polipropileno. La mezcla de polímeros puede incluir también un peróxido orgánico para viscorreducir la mezcla de polímeros. El copolímero al azar C_{2-3} deseablemente comprende aproximadamente 2% en peso de etileno. La cantidad de modificador en la mezcla deseablemente es de aproximadamente 7% en peso en relación al peso total de la mezcla.

Una película se produce a partir de la mezcla de polímeros anterior.

30 Si el modificador presente en la mezcla es un copolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, deseablemente la película tiene las propiedades siguientes: un valor de la resistencia a tracción de como mínimo aproximadamente 1297 N/m en la dirección de producción y como mínimo aproximadamente 1262 N/m en la dirección transversal; un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf de como mínimo aproximadamente 520 g/hoja en la dirección transversal y de como mínimo 520 g/hoja en la dirección de producción; y un valor de caída de dardo de como mínimo aproximadamente 300 g. Por otra parte, si el modificador es un terpolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, es deseable que la película tenga las propiedades siguientes: un valor de la resistencia a tracción de como mínimo aproximadamente 1297 N/m en la dirección de producción y de como mínimo aproximadamente 1262 N/m en la dirección transversal; un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf de como mínimo aproximadamente 880 g/hoja en la dirección transversal y de como mínimo aproximadamente 490 g/hoja en la dirección de producción y un valor de caída de dardo de aproximadamente 300 g. Sin embargo, si el modificador es un homopolímero de polipropileno sindiotáctico, es deseable que la película tenga las propiedades siguientes: un valor de la turbiedad de menos de, o igual a, aproximadamente 0,7%; una resistencia a tracción de como mínimo aproximadamente 1314 N/m en la dirección de producción y de como mínimo aproximadamente 1244 N/m en la dirección transversal; y un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D1922) de como mínimo aproximadamente 410 g/hoja en la dirección de producción y de como mínimo 450 g/hoja en la dirección transversal.

50 En otra realización, un procedimiento para producir una película comprende proporcionar un copolímero al azar de etileno-propileno y mezclar el copolímero con un modificador formando una mezcla de polímero. El modificador puede ser un copolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, un terpolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno o un homopolímero de polipropileno sindiotáctico. La mezcla de polímeros se conforma a película.

Descripción detallada de la invención

Se mezcla con diversos modificadores un material base copolímero al azar de etileno-propileno (C_{2-3}). En una realización, el modificador es un copolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno. En otra

realización, el modificador es un terpolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno. En otra realización, el modificador es un homopolímero de polipropileno sindiotáctico.

Los copolímeros al azar de etileno-propileno (C_{2-4}) se forman por polimerización catalizada de una mezcla de monómeros de propileno y etileno. Es deseable que los copolímeros al azar C_{2-3} usados aquí estén basados en propileno, lo que significa que el copolímero al azar C_{2-3} tiene un porcentaje en peso mayor de propileno que de etileno, y más deseablemente que tiene un porcentaje en peso sustancialmente mayor de propileno que de etileno. En una realización, el copolímero al azar C_{2-3} tiene aproximadamente 2% en peso de etileno (esto es, 2% de C_2 , en el copolímero al azar C_{2-3}). En otra realización, el copolímero al azar C_{2-3} tiene de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 4% en peso de etileno (esto es, de 0,4 a 4% de C_2 , en el copolímero al azar C_{2-3}). El copolímero al azar C_{2-3} deseablemente se cataliza usando un catalizador Ziegler-Natta, conocidos en la técnica. El material de base copolímero al azar C_{2-3} con 2% de C_2 tiene una densidad de aproximadamente 0,89 g/cm³; un peso molecular ponderal medio de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 450.000; un índice de fusión de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 50 dg/min con una carga de 2,16 kg a 230°C; y una distribución del peso molecular ponderal medio en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 8. Un ejemplo de copolímero al azar C_{2-3} con 0,2% de C_2 , disponible comercialmente, es 6234, comercializado por Atofina Petrochemicals de La Porte, Texas.

Los copolímeros basados en polietileno catalizados por un metaloceno son polímeros formados por polimerización catalizada por un metaloceno de principalmente etileno con cantidades menores de un segundo monómero, típicamente una alfa-olefina tal como buteno, deseablemente hexeno u octeno. En una realización, el segundo monómero está presente en el polímero en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, deseablemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25% en peso y, más deseablemente, de aproximadamente 25% en peso. Los modificadores de copolímeros basados en polietileno, catalizado por un metaloceno, tienen una densidad de aproximadamente 0,86 a aproximadamente 0,91 g/cm³, un índice de fluidez en estado fundido MI2 de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 dg/min con una carga de 2,16 kg a 190°C. Los ejemplos de copolímeros basados en polietileno, polimerizados por metaloceno, disponibles comercialmente, pertenecen a los plastómeros EXACT® y los elastómeros poliolefinicos Engage®, disponibles en Exxon Mobile Corporation y DuPont Dow Elastomers LLC, respectivamente.

Los terpolímeros basados en polietileno catalizados por metaloceno son polímeros formados por polimerización catalizada por un metaloceno de principalmente etileno y cantidades menores de un segundo y un tercer monómero, típicamente alfa-olefinas tales como buteno, deseablemente hexeno. Los modificadores terpolímeros basados en polietileno catalizados por un metaloceno tienen una densidad de aproximadamente 0,87 a aproximadamente 0,91 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 dg/min con una carga de 2,16 kg a 190°C. Los ejemplos de terpolímeros basados en polietileno, catalizados por metaloceno, disponibles comercialmente, pertenecen también a los plastómeros EXACT® y los elastómeros olefinicos Engage®.

Los homopolímeros sindiotácticos de polipropileno (sPP) se forman por polimerización catalizada de una mezcla de monómeros de propileno. Deseablemente, los homopolímeros sindiotácticos de polipropileno tienen un grado de sindiotacticidad de aproximadamente 75 a aproximadamente 80% en moles, por procedimientos de RMN. Deseablemente, los modificadores homopolímeros sindiotácticos de polipropileno se catalizan usando un catalizador Ziegler-Natta como es conocido en la técnica. Los modificadores homopolímeros sindiotácticos de polipropileno tienen una densidad de aproximadamente 0,87 a aproximadamente 0,89 g/cm³, un índice de fusión de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 dg/min con una carga de 2,16 kg a 230°C, y una distribución del peso molecular ponderal medio en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 3,5. Los ejemplos de homopolímeros sindiotácticos de polipropileno, disponibles comercialmente, son polímeros conocidos como Fina BOD 93-06 y Fina EOD 93-07 y polímeros vendidos bajo la marca comercial FINAPLAS, todos ellos asequibles de Atofina Petrochemicals de LaPorte, Texas. A modo de ejemplo, FINAPLAS 1471 tiene un índice de fusión de aproximadamente 4 g/10 min; FINAPLAS 1571 tiene un índice de fusión de aproximadamente 12 g/10 min; FINAPLAS 1751 tiene un índice de fusión de aproximadamente 20 g/10 min, y FINAPLAS 1251 tiene un índice de fusión de aproximadamente 2 g/10 min. Tal como se usa aquí, homopolímeros sPP incluye copolímeros de sPP que tienen una cantidad muy pequeña de etileno, esto es, inferior a aproximadamente 1% en peso de la composición del copolímero total. Los copolímeros sindiotácticos de polipropileno que tienen menos de aproximadamente 1% en peso de etileno se comportan mucho como los homopolímeros de 100% de sPP en cuanto a la mayoría de las propiedades físicas. Pero la temperatura de fusión de estos materiales es ligeramente inferior a la requerida por los regulaciones de la FDA (véase 21 CFR 177.1520) para un homopolímero sPP puro. A no ser que se indique lo contrario, se tendrá en cuenta que el término homopolímero sPP incluye tanto los homopolímeros sPP puros como los copolímeros sPP que contienen menos de aproximadamente 1% en peso de otras alfa-olefinas.

El material de base copolímero al azar se mezcla con uno de los modificadores (esto es, un copolímero de polietileno catalizado por un metaloceno, un terpolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno o un homopolímero de polipropileno sindiotáctico) deseablemente en la cantidad de aproximadamente 2% a

aproximadamente 20% en peso en relación al peso total de la mezcla, más deseablemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 10% en peso y, muy deseablemente, de aproximadamente 7% en peso. Se puede añadir a la mezcla una cantidad suficiente de un peróxido orgánico para reducir la viscosidad. La concentración del peróxido orgánico puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 1.000 ppm. Entre los ejemplos de peróxidos figuran 2,5-dimetil-2,5 di(t-butilperoxihexano y 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,2,4,5,7,8-hexanona, opcionalmente, y se puede añadir a la mezcla un envase estabilizador de resina que contiene suficiente cantidad de un neutralizador de catalizador (secuestrador de ácidos) y antioxidantes primarios y secundarios para evitar la degradación del polímero.

El material de base copolímero al azar C_{2-3} se mezcla con un copolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno deseablemente en la cantidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso en relación al peso total de la mezcla, más deseablemente en la cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso en relación al peso total de la mezcla y, muy deseablemente, de aproximadamente 7% en peso. Las mezclas del copolímero al azar C_{2-3} y los copolímeros basados en polietileno, catalizados por un metaloceno, tienen una densidad de aproximadamente 0,87 a aproximadamente 0,91 g/cm³, un índice de fusión de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 dg/min con una carga de 2,16 kg a 230°C y una distribución del peso molecular ponderal medio en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.

El material de base copolímero al azar C_{2-3} se mezcla con un homopolímero de polipropileno sindiotáctico deseablemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 20% en peso en relación al peso total de la mezcla, más deseablemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 10% en peso y, muy deseablemente de aproximadamente 7% en peso. Las mezclas del copolímero al azar C_{2-3} y el homopolímero sindiotáctico de polipropileno tienen una densidad de aproximadamente 0,89 g/cm³, un índice de fusión de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 dg/cm³ con una carga de 2,16 kg a 230°C y una distribución del peso molecular ponderal medio en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 7.

Típicamente, el copolímero al azar se suministra como pellas o pelusa, que puede estar mezclado en seco (por ejemplo, mezclados por volteo) con las pellas o la pelusa de uno de los modificadores. Entre los aparatos adecuados para mezclar el material de base y un modificador figuran una mezcladora Henschel o una mezcladora Banbury o, alternativamente, un equipo de mezcla a bajo cizallamiento del tipo que típicamente acompaña a una línea industrial de moldeo por soplado o extrusión de hoja. La mezcla típicamente compuesta mecánicamente o cizallada se convierte en una mezcla fundida para posterior conformación a artículo de uso final. Las mezclas de poliolefina producidas de acuerdo con la presente invención se pueden usar como una capa individual o como componente en una estructura multicapa que resultará de la producción de películas que presentan una tenacidad mecánica, una resistencia al desgarro y una claridad óptica mejoradas. Además, esas mezclas se pueden usar en la fabricación de otros artículos con una tenacidad mecánica y una claridad óptica mejoradas, por técnicas tales como moldeo por inyección, termoconformación y otras básicas conocidas en la fabricación de plásticos, conocidas por los expertos. Entre tales artículos pueden figurar productos transparentes, de alta resistencia al impacto en frío, moldeados por inyección; productos ultratransparentes, de alta tenacidad a temperatura ambiente; y bolsas médicas de alto impacto a baja temperatura, transparentes. Las mezclas también pueden tener un módulo elástico reducido, lo que produce una película de polímero que tiene una blandura mejorada.

Las mezclas que comprenden copolímero al azar C_{2-3} y un modificador se pueden usar en la fabricación de artículos para uso final mediante extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, termoconformación y otras técnicas de fabricación de plásticos conocidas por un experto en la técnica de cualificación normal. Entre los artículos deseados para uso final figuran películas coladas de un espesor de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,10 mm. Tales películas coladas se pueden producir por fusión de mezclas de polímero y posterior paso de las mezclas de polímero fundidas a través de una extrusora y rodillos de sobrelaminación. En una realización, el polímero fundido sale de la extrusora a 254°C, estando los rodillos de colada a una temperatura de 21°C y siendo la velocidad de la línea de producción de 0,5 m/s. Las películas tienen deseablemente una resistencia al desgarro Elmendorf mayor que 300 g/hoja con una pérdida mínima de la resistencia a tracción. Las mezclas también se pueden conformar a fibras someténdolas a cualquier procedimiento de hilado en estado fundido adecuado, tal como el procedimiento de hilado de fibras de Fourne, conocido por una persona experta en la técnica de cualificación normal.

Ejemplos

Habiéndose descrito la invención en general, se presentan los ejemplos siguientes como realizaciones particulares de la invención y demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Ha de saberse que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no limitan en forma alguna la memoria o las reivindicaciones.

Se prepararon doce mezclas de polímero y se ensayaron las propiedades de las películas hechas a partir de las mezclas. Nueve de las mezclas (Ejemplos 3-11) se prepararon de acuerdo con la presente invención y tres mezclas (ejemplos 1, 2 y 12) se prepararon como controles. Cada una de las mezclas, excepto la del Ejemplo comparativo

12, se hizo usando pelusa de un copolímero al azar C₂₋₃ con 2% de C₂, conocido como 6200 o 6400. Las mezclas de los ejemplos 2-11 incluían además 7% en peso de un modificador (esto es, un copolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, un terpolímero basado en polietileno o un homopolímero sindiotáctico de polipropileno) en relación al peso total de la mezcla. Todas las mezclas incluían un paquete de aditivo que era un
5 envase de estabilizador de resina que contenía en cantidad suficiente un neutralizador de catalizador (secuestrador de ácidos) y antioxidantes primarios y secundarios para impedir la degradación del polímero por el calor y cizallamiento durante el proceso de conversión en película y el uso por el consumidor. Los Ejemplos 1-10 se sometieron a reducción de la viscosidad por peróxido obteniendo un caudal diana en estado fundido de 9 gramos 10 minutos. Para realizar la viscorreducción se usaron varias cantidades de peróxido.

10 Las mezclas de cada ejemplo se mezclaron íntimamente usando una mezcladora. Las mezclas se fundieron y pelletizaron usando una extrusora de tornillo simple. Se obtuvieron por extrusión películas de 0,10 mm a partir de varias formulaciones a una temperatura del material fundido de 254°C, una temperatura de los rodillos de colada de 21°C y una velocidad de la línea de producción de 0,5 m/s. Las películas resultantes se ensayaron para determinar la resistencia a tracción usando la norma ASTM D638, la resistencia al desgarro Elmendorf usando ASTM D1922, la
15 caída de dardo según ASTM D1709, la turbiedad usando la norma ASTM D1003 y el brillo a 45° usando la norma ASTM D2547,. Para determinar la resistencia al desgarro Elmendorf, la fuerza en gramos requerida para propagar el desgarro a través de cada muestra, se midió usando un dispositivo de péndulo calibrado con precisión. Accionado por gravedad, el péndulo se balanceó en un arco desgarrando la película desde una entalla precortada. La película se mantuvo sobre un lado por el péndulo y sobre el otro lado por un miembro estacionario. La pérdida de energía
20 del péndulo la indicó un indicador que tenía una escala que era función de la fuerza requerida para desgarrar la película. El ensayo de caída de dardo se uso para determinar la energía que causó que se rompiera la película en condiciones de impacto especificadas por caída libre de un dardo.

Ejemplo 1

25 Como control se usó el material de base C₂₋₃ 6200 sin modificador y con el paquete de aditivo. Para la reducción de la viscosidad se usó 0,030% de peróxido para conseguir un índice de fusión de 9,2.

Ejemplo 2

30 En otro control, se usó el material de base C₂₋₃ 6200 con un copolímero de etileno/alfa-olefina conocido como TAFMER P-0680, asequible de Mitsui Petrochemicals, de Tokio, Japón. TAFMER P-0680 se produce con catalizador Ziegler-Natta, tiene una densidad de 0,87 g/cm³ y está clasificado como polietileno de densidad ultrabaja (LTLDE). La mezcla incluía el paquete de aditivos y se redujo su viscosidad con 0038% de peróxido obteniéndose un índice de fusión de 8,3.

Ejemplo 3

35 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como ENGAGE EG8150, asequible de Dupont DowElastomers, Delaware. ENGAGE EGS 150 es un copolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, con un índice de fusión de 0,5, una densidad de 0,868 y un copolímero de C₈, 25%. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,040% de peróxido, obteniéndose un índice de fusión de 8,9. Como se indica en la siguiente Tabla 1, el Ejemplo 3 presentaba una resistencia al desgarro mejorada en comparación con el Ejemplo 1, el compuesto que contiene TAFMBR P-0680, sin pérdida significativa de la resistencia a tracción. El Ejemplo 3 tenía una resistencia a tracción de como mínimo 1278 y una resistencia al
40 desgarro de como mínimo 520.

Ejemplo 4

45 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como ENGAGE EG8100, asequible de Dupont DowElastomers, Delaware. ENGAGE EG8100 es un copolímero basado en polietileno, catalizado por metaloceno, con un índice de fusión de 1, una densidad de 0,87 y un copolímero de C₈ de 24%. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,038% de peróxido, obteniéndose un índice de fusión de 8,2. Como se ve en la Tabla 1, el Ejemplo 1, con un valor de caída de dardo de 301, tenía una mejora significativa de la resistencia de impacto por caída en comparación con el valor del Ejemplo 1.

Ejemplo 5

50 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como EXACT 3033, asequible de Exxon Chemical Company, de Houston, Texas. EXACT 3033 es un terpolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, con un índice de fusión de 1,2, una densidad de 0,90 y un copolímero de C₄₋₆. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,039% de peróxido, obteniéndose un índice de fusión de 79. Como se indica en la Tabla 1, el Ejemplo 5 presentó una mejora de la resistencia al desgarro mejorada en comparación con el Ejemplo 1. el compuesto que contenía TAFMER P-0680. sin pérdida significativa de la
55 resistencia a tracción. El Ejemplo 5 tenía una resistencia a tracción de como mínimo 1331 (7,6) y una resistencia al

desgarro de cómo mínimo 400. El Ejemplo 5 con un valor de caída de dardo de 309, también tenía una mejora significativa de la resistencia al impacto por caída en comparación con el Ejemplo 1.

Ejemplo 6

5 El material de base C₁₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como EXACT 3034, asequible de Exxon Chemical Company, de Houston, Texas. EXACT 3034 es un terpolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, con un índice de fusión de 3,5, una densidad de 0,90 y un copolímero de C₄₋₆. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,037% de peróxido, obteniéndose un índice de fusión de 8,8.

Ejemplo 7

10 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como EXACT 4011, asequible de Exxon Chemical Company, de Houston, Texas. EXACT 4011 es un terpolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, con un índice de fusión de 2,2, una densidad de 0,885 y un copolímero de C₄. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,038 de peróxido, obteniéndose un índice de fusión de 9,5.

Ejemplo 8

15 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como EXACT 4041, asequible de Exxon Chemical Company, de Houston, Texas. EXACT 4041 es copolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, con un índice de fusión de 3.0., una densidad de 0,878 y un copolímero de C₄. La mezcla incluía un paquete de aditivo y se sometió a reducción de la viscosidad con 0,038% de peróxido obteniéndose un índice de fusión de 8,4. Como lo indica la Tabla 1, Ejemplo 8, con un valor de caída de dardo de 344, tenía una mejora significativa de la resistencia a impacto en comparación con el Ejemplo 1. El Ejemplo 8 también presentó el mejor balance de mejoras en diversas propiedades de la película sin una degradación significativa de otras propiedades. Específicamente, el Ejemplo 8 tenía una resistencia a tracción de como mínimo 1297, una resistencia al desgarro de como mínimo 340. un valor de la caída de dardo de 344 y un valor de la turbiedad de 7,9%. Los valores de la resistencia a tracción y caída de dardo se comparan favorablemente con el Ejemplo 2, la muestra de control, mientras que la resistencia al desgarro en la dirección de producción para el Ejemplo 8 es sólo ligeramente inferior a la del Ejemplo 2.

Ejemplo 9

30 El material de base C₁₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como FINA EOD 93-06, asequible de Atofina Petrochemicals de LaPorte, Texas. Atofina EOD 93-06 es un homopolímero de polipropileno sindiotáctico que tiene las propiedades siguientes: un índice de fusión de aproximadamente 4 g/10 min (ASTM D1238), una temperatura del punto de fusión de aproximadamente 130°C (DSC), una resistencia a tracción de aproximadamente 15 MPa (ASTM D638), un módulo a tracción de aproximadamente 480 MPa (ASTM D38), un alargamiento en el límite de elástico de aproximadamente 10% (ASTM 790), un alargamiento a la rotura de aproximadamente 300% (ASTM D790), un alargamiento a la rotura de aproximadamente 300% (ASTM D790), un módulo a flexión de aproximadamente 300 MPa (ASTM D638) y una turbiedad de aproximadamente 4,8%. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,035% de peróxido obteniéndose un índice de fusión de 10,1. La Tabla 1 muestra que el Ejemplo 9 tiene unas propiedades ópticas sobresalientes, como lo indica el valor muy bajo de la turbiedad, 0,7%. Esta mejora de la claridad óptica se logró mientras que se mantuvo las resistencias a tracción y al desgarro, comparables a las del Ejemplo 2.

Ejemplo 10

40 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como FINA EOD 93-07, asequible de Atofina Petrochemicals de LaPorte, Texas. Atofina EOD 93-07 es un homopolímero de polipropileno sindiotáctico que tiene las propiedades siguientes: un índice de fusión de aproximadamente 10 g/10 min (ASTM D1238), una temperatura del punto de fusión de aproximadamente 130°C (DSC), una resistencia a tracción de aproximadamente 16 MPa (ASTM D638), un módulo a tracción de aproximadamente 490 MPa (ASTM D638), un alargamiento en el límite elástico de aproximadamente 10% (ASTM 790), un alargamiento a la rotura de aproximadamente 310% (ASTM D790), un módulo a flexión de aproximadamente 300 MPa (ASTM D638) y una turbiedad de aproximadamente 4,6%. La mezcla incluía el paquete de aditivo y se redujo su viscosidad con 0,032% de peróxido obteniéndose un índice de fusión de 9,6. La Tabla 1 muestra que el Ejemplo 10 tiene unas propiedades ópticas sobresalientes, como lo indica el valor muy bajo de la turbiedad, 0,5%.

Ejemplo 11

50 El material de base C₂₋₃ 6200 se mezcló con un modificador conocido como ENGAGE EG8150, asequible de Dupont Dow Elastomers de Wilmington, Delaware. La mezcla incluía el paquete de aditivo, pero no se sometió a reducción de la viscosidad. El compuesto tenía un índice de fusión de 4,3.

Ejemplo 12

En otro control se usó un homopolímero de polipropileno de calidad película conocido como Fina 3576uX, asequible de Atofina Petrochemicals, de LaPorte, Texas. No se usó modificador y no se sometió reducción de la viscosidad. El compuesto tiene un índice de fusión de aproximadamente 9.

5 Los resultados de los ensayos realizados en los Ejemplos 1-12 se presentan en las Tablas 1a y 1b. En las tablas ,el índice de fusión se da en unidades de gramos por 10 minutos; la resistencia a tracción en N/m, la resistencia al desgarro Elmendorf en gramos por hoja, la caída de dardo en gramos, la turbiedad en porcentaje y el brillo a 45° en porcentaje.

10 Las películas hechas de mezclas que contenían modificadores de copolímero basados en polipropileno y en terpolímero, catalizados por un metaloceno, presentaban mejor resistencia al desgarro y resistencia al impacto por caída en comparación con películas hechas de las muestras en los Ejemplos 1 y 6.

Las películas hechas de mezclas que contenían los modificadores homopolímeros sindiotácticos de polipropileno presentaban una transparencia mejorada en comparación con películas hechas de las muestras de los Ejemplos 1 y 6.

15 Las películas hechas a partir de una mezcla que contenía modificador terpolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, presentaban el mejor balance de mejoras de varias propiedades de las películas, sin una degradación significativa de otras propiedades.

20 En resumen, usando los modificadores se proporcionan mayores resistencias al desgarro Elmendorf superiores mientras que se minimiza la pérdida de resistencia a tracción en la dirección de producción (medida al límite elástico). Además, el módulo de Young en la dirección de producción demostró una blandura mejorada, importante para aplicaciones en las que se desea una película más adaptable. Así, la presente invención proporciona la formación de una película más blanda, más tenaz y más fuerte en comparación con películas hechas de las muestras del Ejemplo 1 (Fina N94105-1) y el Ejemplo 6 (Fina 3576 homo de PP).

Tabla 1a

Ejemplo nº.	1	2	3	4	5	6
Material de base	6200	6200	6200	6200	6200	6200
Modificador	Ninguno	TAFMER P-0680	ENGAGE EG8150	ENGAGE EG8100	EXACT 3033	EXACT 3034
% en peso de peróxido	0,030	0,038	0,040	0,038	0,039	0,037
IF*	9,2	8,3	8,9	8,2	7,9	8,8
Resistencia a tracción						
DP**	1436	1313	1297	1330	1365	1471
DT***	1471	1225	1278	1297	1331	1365
Desgarro Elmendorf						
DP**	170	430	520	410	490	410
DT***	270	460	520	620	550	530
Caída dardo	158	236	213	301	309	230
Turbiedad	1,9	43,3	23,3	11,3	39,2	12,7
Brillo	81	21	27	38	23	42

* IF = índice de fusión

25 ** DP = dirección de producción

*** DT = dirección transversal

Tabla 1b

Ejemplo nº.	7	8	9	10	11	12
Material de base	6200	6200	6200	6200	6200	3576
Modificador	EXACT 4011	EXACT 4041	EGD 93-06	BOD 93-07	ENGAGE EG8150	ninguno
% en peso de peróxido	0,038	0,038	0,035	0,032	ninguno	ninguno
IF*	9,5	8,4	10,1	9,6	4,3	8,3
Resistencia a tracción						
DP**	1383	1297	1313	1365	1365	1753
DT***	1262	1297	1243	1297	1262	1681
Desgarro Elmendorf						
DP**	300	340	410	200	370	190
DT***	610	680	450	510	1200	430
Caída dardo	237	344	189	173	253	140
Turbiedad	14,9	7,0	0,7	0,5	18,2	12,2
Brillo	37	49	85	85	30	51

5 Si bien se han presentado y descrito aquí varias realizaciones de la invención, un experto en la técnica puede hacer modificaciones sin desviarse del espíritu y las enseñanzas de la invención. Las realizaciones descritas son a modo de ejemplos y no son limitativas. Son posibles muchas variaciones, combinaciones y modificaciones de la invención descrita aquí y que están dentro de su alcance. Consecuentemente, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta antes, sino que está definido por las siguientes reivindicaciones, alcance que incluye todos los equivalentes de la materia objeto de las reivindicaciones,

10

15

20

REIVINDICACIONES

1. Una película hecha de una mezcla de polímeros que comprende:
- un copolímero al azar de etileno-propileno y
 - un modificador seleccionado entre un copolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, un terpolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, y un homopolímero de polipropileno sindiotáctico,
 - un peróxido orgánico para reducir la viscosidad de la mezcla de polímeros y,
 - opcionalmente, un paquete de estabilizador de resina que contiene cantidades suficientes de un neutralizador de catalizador y antioxidantes primarios y secundarios para impedir la degradación del polímero.
2. La película de la reivindicación 1, en la que el peróxido orgánico es 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano o 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,2,4,5,7,8-hexanona.
3. La película de la reivindicación 1 que tiene un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D1922) de como mínimo aproximadamente 300 g/hoja en la dirección transversal y de como mínimo 300 g/hoja en la dirección de producción.
4. La película de la reivindicación 1, en la que el modificador es un copolímero basado en polietileno, catalizado por un metaloceno, y la película tiene un valor de la resistencia a tracción (ASTM D638) de como mínimo aproximadamente 1297 N/m en la dirección de producción y como mínimo aproximadamente 1262 N/m en la dirección transversal.
5. La película de la reivindicación 4 que tiene un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D1922) de como mínimo aproximadamente 520 g/hoja en la dirección transversal y como mínimo aproximadamente 520 g/hoja en la dirección de producción.
6. La película de la reivindicación 4 que tiene un valor de caída de dardo (ASTM D1709) de como mínimo aproximadamente 300 g.
7. La película de la reivindicación 1, en la que el modificador es un terpolímero de polietileno catalizado por un metaloceno y la película tiene un valor de la resistencia a tracción (ASTM D638) de como mínimo aproximadamente 1297 N/m en la dirección de producción y de como mínimo 1262 N/m en la dirección transversal.
8. La película de la reivindicación 7 que tiene un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D 1922) de como mínimo aproximadamente 880 g/hoja en la dirección transversal.
9. La película de la reivindicación 7 que tiene un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D 1922) de como mínimo aproximadamente 490 g/hoja en la dirección de producción.
10. La película de la reivindicación 7 que tiene un valor de caída de dardo (ASTM D 1709) de como mínimo aproximadamente 300 g.
11. La película de la reivindicación 7 que tiene una resistencia a tracción de como mínimo aproximadamente 1297 Nm en la dirección de producción y en la transversal, una resistencia al desgarro Elmendorf de como mínimo aproximadamente 340 g/hoja, un valor de caída de dardo de como mínimo aproximadamente 340 g y un valor de la turbiedad (ASTM D1003) inferior o igual a aproximadamente 7,0%.
12. La película de la reivindicación 1, en la que el modificador es un homopolímero de polipropileno sindiotáctico y la película tiene un valor de la turbiedad (ASTM D1003) inferior o igual a aproximadamente 0,7%.
13. La película de la reivindicación 12 que tiene un valor de la resistencia a tracción (según ASTM D638) de como mínimo aproximadamente 1314 en la dirección de producción y de como mínimo aproximadamente 1244 N/m en la dirección transversal.
14. La película de la reivindicación 12 que tiene un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D1922) de como mínimo aproximadamente 410 g/hoja en la dirección de producción.
15. La película de la reivindicación 12 que tiene un valor de la resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D1922) de como mínimo aproximadamente 450 g/hoja en la dirección transversal.
16. Un procedimiento para producir una película, que comprende:
- proporcionar un copolímero al azar de etileno-propileno,
 - mezclar un modificador seleccionado entre un copolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, un terpolímero basado en polietileno catalizado por un metaloceno, y un homopolímero de polipropileno sindiotáctico con el copolímero al azar de etileno-propileno formando una mezcla de polímeros,

ES 2 375 968 T3

- añadir un peróxido orgánico para reducir la viscosidad de la mezcla de polímeros,
 - opcionalmente, añadir un paquete de estabilizador de resina que contiene cantidades suficientes de un neutralizador de catalizador y antioxidantes primarios y secundarios para impedir la degradación del polímero,
 - reducir la viscosidad de la mezcla de polímeros y
- 5 - conformar la mezcla de polímeros como una película.