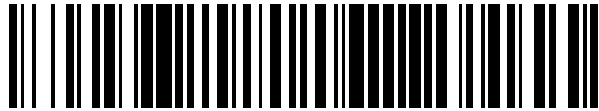


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 187**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 297/08** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007 E 07857416 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2125369**

54 Título: **Terpolímero con alto punto de fusión**

30 Prioridad:

**18.12.2006 EP 06026211**

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

**06.08.2013**

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)  
P.O. BOX 330  
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**ACKERMANS, NINA;  
DE RYCK, MARK y  
BOELAERS, GUIDO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 417 187 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

Terpolímero con alto punto de fusión

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo terpolímero de propileno que es adecuado como película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) y metalizado, y a su fabricación, así como a su uso.
- 10 **[0002]** En el campo del envasado de comestibles sigue habiendo necesidad de películas metalizadas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) con excelentes propiedades de barrera para mejorar la duración de conservación de los productos herméticamente envasados, tales como café, patatas fritas, galletas y productos similares.
- 15 **[0003]** Los polipropilenos que están comercialmente disponibles y se usan para películas metalizadas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) tienen varios inconvenientes, es decir que no pueden combinar unas buenas propiedades de procesamiento con unas buenas propiedades finales, tales como propiedades de barrera. Sin embargo, para hacer que un producto sea comercialmente atractivo el mismo deberá ser fácil de producir, es decir que, entre otras cosas, no deberá producirse fisuración superficial de la película durante los procesos de conversión y/o bobinado. Además hay que asegurar que sea obtenida una superficie lisa de la película, así como que sea posible una laminación por extrusión del terpolímero uniéndolo así a otros sustratos sin formar grietas capilares durante el proceso. Adicionalmente y como es natural, deben ser satisfactorias las propiedades de barrera de tales películas. Los terpolímeros que son del dominio público no combinan unas buenas propiedades de procesamiento con unas buenas propiedades finales, sino que en su mayor parte adolecen de unas superficies frágiles que conducen a la aparición de grietas capilares, o bien tienen inferiores propiedades de barrera.
- 20 **[0004]** La WO 98/58971 da a conocer un terpolímero de propileno, etileno y una  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> que tiene una temperatura de fusión de menos de 132°C. El terpolímero según esta solicitud de patente adolece en particular de unas bajas propiedades de barrera que son ocasionadas por un contenido de etileno bastante alto.
- 25 **[0005]** La US 5 948 547 está dirigida a una composición que comprende al menos dos terpolímeros de propileno con distinto contenido de etileno y buteno. La composición está en particular especificada por unas cantidades bastante considerables de comonomeros, es decir, por unas cantidades de comonomeros de más de un 10% en peso, en la composición total. Sin embargo, las grandes cantidades de comonomeros conducen a unas inferiores propiedades de barrera, así como a grandes cantidades de solubles en xileno.
- 30 **[0006]** La US 5 326 625 da a conocer una película de polipropileno multicapa orientado biaxialmente, opaco y sellable, en donde la capa superior puede ser un terpolímero. Sin embargo, también este terpolímero está caracterizado por unas grandes cantidades de etileno y presenta por consiguiente inconvenientes similares a los de los terpolímeros que se han descrito anteriormente.
- 35 **[0007]** La EP 0 674 991 A1 se ocupa de una composición que comprende al menos dos tipos de polímeros, en donde uno de los dos es un terpolímero. La composición está caracterizada en particular por un punto de fusión bastante bajo, es decir, de no más de 143°C, y por unas grandes cantidades de comonomeros, es decir, por unas cantidades de comonomeros de más de un 7% en peso.
- 40 **[0008]** Así, considerando los problemas que se han resumido anteriormente, es un objeto de la presente invención el de aportar un polipropileno que sea adecuado como capa de revestimiento de una película multicapa de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), y que sea en particular adecuado como capa de revestimiento de una película multicapa de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) y metalizado. Es en particular de interés aportar un polipropileno que sirva para permitir un fácil procesamiento de dicha película multicapa evitando la aparición de grietas capilares de tipo alguno durante la fabricación. Además, dicha película hecha a base del nuevo polipropileno deberá preferiblemente prolongar la duración de conservación del comestible envuelto con la misma, es decir que el polipropileno deberá tener buenas propiedades de barrera. Adicionalmente sería de agradecer que el polipropileno asegure un buen proceso de laminación por extrusión del sustrato.
- 45 **[0009]** El descubrimiento de la presente invención es el de que se aporta un terpolímero de cristalinidad bastante alta con una bastante amplia variación composicional.
- 50 **[0010]** Según la presente invención se aporta un terpolímero de propileno, etileno y una  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en donde  
a. la cantidad de propileno en dicho terpolímero es de al menos un 94% en peso y  
b. dicho terpolímero tiene una resistencia al calor según medición efectuada de acuerdo con la norma ISO 306 Vicat A50 con 10 N de al menos 127°C.
- 55 **[0011]** Preferiblemente el terpolímero ha sido producido en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

**[0012]** Preferiblemente el propileno, el etileno y una  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  son los únicos monómeros del terpolímero inventivo. La  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  puede ser cualquier  $\alpha$ -olefina, es decir, una  $\alpha$ -olefina ramificada y lineal, tal como 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno o 1-octeno, si bien se prefiere el 1-buteno.

5 **[0013]** Sorprendentemente, se ha descubierto que un terpolímero con tales características tiene superiores propiedades en comparación con los terpolímeros conocidos en este ámbito técnico. El terpolímero está en particular caracterizado por ser menos sensible a los defectos superficiales durante el procesamiento de películas de polipropileno orientado biaxialmente y menos sensible al agrietamiento capilar superficial durante la manipulación de dichas películas, tal como al metalizar dichas películas. Estas propiedades beneficiosas se logran por medio de una bastante alta resistencia al calor del terpolímero y por medio de un bastante bajo contenido de los comonómeros restantes, es decir, de etileno y de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente de 1-buteno, que están presentes en el terpolímero. Además el terpolímero tiene unas mejoradas propiedades de barrera que amplían adicionalmente el campo de aplicación del terpolímero inventivo. El primer requisito del terpolímero inventivo es el de un bastante alto contenido de propileno en el terpolímero, es decir, el de un contenido de propileno de más de un 94% en peso. Una cantidad bastante grande de propileno en el terpolímero indica por otro lado unas cantidades bastante pequeñas de los otros comonómeros restantes, y concretamente de etileno y de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ . Una relación de este tipo de propileno a los otros comonómeros mejora las propiedades de cristalinidad y mejora adicionalmente las propiedades de barrera. Así, se prefiere que el contenido de propileno en el terpolímero sea de al menos un 95% en peso, más preferiblemente de al menos un 96% en peso, y todavía más preferiblemente de al menos un 96,5% en peso.

20 **[0014]** Como se ha indicado anteriormente, no tan sólo debe ser bastante alto el contenido de propileno en el polímero, sino que además debe ser bastante bajo el contenido de etileno. Una cantidad bastante pequeña de etileno es beneficiosa para las propiedades de barrera a los gases de las películas producidas a base del polímero. En consecuencia se prefiere que el contenido de etileno en el terpolímero sea de no más de un 1,5% en peso, y que dicho contenido de etileno sea aún más preferiblemente de no más de un 1,0% en peso. Por otro lado debe estar presente etileno en el terpolímero para reducir la fragilidad superficial para evitar la fisuración superficial durante la manipulación de la película. Así, el etileno debe ser al menos detectable como se define más adelante. Sin embargo se prefiere que el contenido de etileno sea de al menos un 0,2% en peso, y dicho contenido de etileno será más preferiblemente de al menos un 0,3% en peso, todavía más preferiblemente de al menos un 0,4% en peso, y aún más preferiblemente de al menos un 0,5% en peso. Una preferida gama de contenidos de etileno en el terpolímero es la que va desde un 0,1 hasta un 1,5% en peso, más preferiblemente es la que va desde un 0,3 hasta un 1,2% en peso, y aún más preferiblemente es la que va desde un 0,5 hasta un 1,0% en peso.

35 **[0015]** Para la  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y en particular para el 1-buteno, son de aplicación consideraciones similares a las que rigen para el etileno. En consecuencia deberá ser bastante bajo el contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente de 1-buteno, en el terpolímero. Una cantidad bastante pequeña de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente de 1-buteno, asegura una alta temperatura de fusión. En consecuencia se prefiere que el contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente de 1-buteno, en el terpolímero sea de menos de un 4,0% en peso, y dicho contenido será más preferiblemente de menos de un 3,5% en peso, y aún más preferiblemente, de no más de un 3,0% en peso. Por otro lado, debe estar presente en el terpolímero  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente 1-buteno, para garantizar unas buenas propiedades de procesamiento y una buena adherencia al metal. Así, debe ser al menos detectable como se define más adelante  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente 1-buteno. Sin embargo se prefiere que el contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente de 1-buteno, sea de al menos un 1,0% en peso, y dicho contenido será más preferiblemente de al menos un 1,3% en peso, todavía más preferiblemente de al menos un 1,6% en peso, y aún más preferiblemente de al menos un 2,0% en peso. Una preferida gama de contenidos de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y en particular de 1-buteno, en el terpolímero es la que va desde un 1,0 hasta un 3,5% en peso, más preferiblemente es la que va desde un 1,5 hasta un 3,2% en peso, y aún más preferiblemente es la que va desde un 2,0 hasta un 3,0% en peso.

50 **[0016]** El contenido de comonómeros, es decir, el contenido de propileno, etileno y  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$ , y preferiblemente 1-buteno, puede determinarse con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier, como se describe más adelante en los ejemplos.

55 **[0017]** Un requisito adicional de la invención es el de que el terpolímero tenga una temperatura de reblandecimiento bastante alta.

60 **[0018]** La temperatura de reblandecimiento según Vicat, tal como la Vicat A50 con 10 N, refleja la característica de reblandecimiento por calor de los polímeros. Para la medición se pone en un baño de calentamiento con temperatura regulada una probeta plana, se aplica a la superficie de la probeta bajo una carga específica una aguja de extremo plano, y se incrementa a velocidad constante la temperatura del baño. La temperatura del baño a la cual la penetración de la aguja ha alcanzado un nivel predefinido es la temperatura de reblandecimiento Vicat A50 con 10 N según la norma ISO 306. En la parte de los ejemplos se especifica el exacto método de medición.

[0019] En consecuencia, la temperatura Vicat A50 con 10 N es un parámetro apropiado para definir el terpolímero inventivo con respecto a su comportamiento térmico. Una temperatura Vicat A50 con 10 N más alta significa una mejor resistencia térmica de una superficie. Así, se comprende que el terpolímero inventivo conduce a una alta temperatura Vicat A50 con 10 N cuando con el mismo se forma una película.

5 En consecuencia, el terpolímero inventivo tiene una resistencia al calor medida según ISO 306 Vicat A50 con 10 N de al menos 127°C, preferiblemente de más de 129°C, y aún más preferiblemente de más de 131°C.

10 [0020] Igual como una alta temperatura de reblandecimiento, también una alta temperatura de fusión asegura una buena laminación por extrusión de los polímeros. En consecuencia, el terpolímero según esta invención tiene preferiblemente una temperatura de fusión bastante alta, es decir, de más de 140°C. Así, es aún más preferible que la temperatura de fusión sea de al menos de 143°C, y aún es más preferible que dicha temperatura de fusión sea de al menos 145°C. Por otro lado, la temperatura de fusión no deberá ser demasiado alta. Por consiguiente se prefiere que la temperatura de fusión sea de no más de 158°C, y dicha temperatura de fusión será aún más preferiblemente de no más de 155°C, y todavía más preferiblemente de no más de 153°C. Preferiblemente la temperatura de fusión está situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 141 hasta 157°C, más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 142 hasta 155°C, todavía más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 145 hasta 151°C, y aún más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 145 hasta 151°C.

20 [0021] Las adicionales características que se mencionan a continuación son de aplicación a todas las realizaciones que se han descrito anteriormente.

25 [0022] La temperatura de iniciación del termosellado (SIT) del terpolímero de la presente invención está preferiblemente situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 120 hasta 140°C, y más preferiblemente dentro de la gama de temperaturas que va desde 125 hasta 135°C. Para la determinación de la temperatura de iniciación del termosellado, se hace referencia a la parte de los ejemplos.

30 [0023] Además, se prefiere que el terpolímero tenga un índice de fusión (MFR) situado dentro de una específica gama de valores. El índice de fusión principalmente depende del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas le imparten al material una tendencia a fluir menor que la que le imparten las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa un decremento del valor del índice de fusión. El índice de fusión (MFR) se mide en g del polímero descargados cada 10 minutos a través de una matriz definida bajo especificadas condiciones de temperatura y presión y constituye la medida de la viscosidad del polímero, la cual, a su vez y para cada tipo de polímero se ve principalmente influenciada por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fusión medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR<sub>2</sub>. En consecuencia, se prefiere que en la presente invención el terpolímero tenga un MFR<sub>2</sub> situado dentro de la gama de valores que va desde 0,10 hasta 50,00 g/10 min., más preferiblemente desde 0,50 hasta 30,00 g/10 min., y aún más preferiblemente desde 1,00 hasta 20 g/10 min. En una realización preferida, el MFR<sub>2</sub> está situado dentro de la gama de valores que va desde 3,00 hasta 10,00 g/10 min. En otra realización preferida el MFR<sub>2</sub> es de aproximadamente 6,00 g/10 min.

40 [0024] Se prefiere adicionalmente que el terpolímero inventivo esté además caracterizado por unas pequeñas cantidades de extraíbles. Los extraíbles son indeseables en el campo del envasado de comestibles o en el campo del envasado de productos médicos. Sin embargo el terpolímero inventivo se usará preferiblemente para tales aplicaciones. Así, se prefiere que el terpolímero de esta invención tenga buenas propiedades de procesamiento aunque dicho terpolímero esté caracterizado por unas cantidades bastantes pequeñas de solubles en xileno y/o solubles en hexano.

45 [0025] Los solubles en xileno son la parte del polímero que es soluble en xileno frío según determinación efectuada mediante disolución en xileno en ebullición y dejando que la parte insoluble se cristalice separándose así de la solución en enfriamiento (para el método, véase lo expuesto más adelante en la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas polímeras de baja estereoregularidad y es una indicación de la cantidad de zonas no cristalinas.

50 [0026] Así, se prefiere que el terpolímero inventivo tenga un contenido de solubles en xileno de menos de un 10,00% en peso, y más preferiblemente de menos de un 6,00% en peso.

55 [0027] Análogamente a lo que sucede en el caso de los solubles en xileno, los solubles en hexano indican aquella parte de un polímero que tiene una baja isotacticidad y cristalinidad y que es soluble en hexano en el punto de ebullición.

60 [0028] En consecuencia se prefiere que el terpolímero inventivo tenga un contenido de solubles en hexano de menos de un 4,00% en peso, y más preferiblemente de menos de un 2,50% en peso.

[0029] El módulo de elasticidad a la flexión es la relación, dentro del límite elástico, del esfuerzo aplicado a una probeta en flexión a la correspondiente deformación en las fibras más exteriores de la probeta. El módulo de elasticidad a la flexión de la presente invención se ha determinado según la norma ISO 178.

**[0030]** Preferiblemente, el terpolímero tiene un módulo de elasticidad a la flexión de al menos 950 MPa, más preferiblemente de al menos 980 MPa, y aún más preferiblemente de al menos 1040 MPa.

5 **[0031]** Además se prefiere que el terpolímero como el que se ha definido anteriormente (y como el que se define adicionalmente más adelante) sea preferiblemente multimodal, y más preferiblemente bimodal.

10 **[0032]** Las expresiones “multimodal” o “distribución multimodal” describen una distribución que tiene varios máximos relativos (contrariamente a la unimodal, que tiene tan sólo un máximo). En particular, la expresión “modalidad de un polímero” hace referencia a la forma de su curva de la distribución del peso molecular (MWD), es decir, al aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en un proceso por pasos secuenciales, es decir, utilizando reactores acoplados en serie y usando distintas condiciones en cada reactor, las distintas fracciones polímeras producidas en los distintos reactores tienen cada una su propia distribución del peso molecular, que puede diferenciarse considerablemente de unas a otras. La curva de la distribución del peso molecular del polímero final resultante queda en forma de una superposición de las curvas de la distribución del peso molecular de las fracciones polímeras, que en consecuencia presentará un máximo más marcado, o al menos estará marcadamente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

15 **[0033]** Un polímero que presenta una curva de la distribución del peso molecular de este tipo recibe el nombre de bimodal o multimodal, respectivamente. El terpolímero multimodal, y preferiblemente bimodal, se logra en particular por medio del proceso que se define a continuación.

20 **[0034]** A continuación se describe el proceso preferido para obtener el terpolímero inventivo. Preferiblemente el terpolímero es producido en una combinación de uno o varios reactores de polimerización en masa y uno o varios reactores de fase gaseosa.

25 **[0035]** Sin embargo es adecuado cualquier otro proceso siempre que se obtenga el terpolímero inventivo.

30 **[0036]** Según el proceso que aquí se describe, se ha diseñado un proceso para producir un terpolímero como el definido en la presente invención en al menos un reactor de lechada en presencia de catalizador(es) de Ziegler-Natta a temperatura elevada. El proceso está en particular caracterizado por un gradiente de aportación de etileno y/o  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno), es decir que disminuye a lo largo del tiempo la cantidad de etileno y/o  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> aportada al proceso. El proceso comprende preferiblemente los pasos siguientes:

35 a) aportar a un sistema de reactores de lechada, y más preferiblemente a un sistema de dos reactores de lechada, una mezcla de reacción que contiene al menos un 79,5% en peso de propileno, de un 0,5 a un 2,0% en peso, y más preferiblemente poco más o menos un 1,5% en peso, de etileno, de un 20,0 a un 5,0% en peso, y más preferiblemente poco más o menos un 16,5% en peso, de una  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno), un sistema catalizador de Ziegler-Natta capaz de lograr la polimerización de la olefina, y opcionalmente hidrógeno,

40 b) polimerizar dicha mezcla de reacción a una temperatura de menos de 70°C pero de más de 60°C por espacio de un tiempo medio de permanencia de los comonomeros en el sistema de reactores de lechada de 1 a 3 horas, y preferiblemente de 2 horas, para obtener un terpolímero de propileno que asciende a un porcentaje de un 80 a un 100%, y más preferiblemente de un 90 a un 99% en peso, del producto terpolímero final, en donde las concentraciones de etileno y/o  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno) en la mezcla que se aporta al sistema de reactores de lechada disminuyen a lo largo de un periodo de tiempo de 6 a 9 horas, y al final del paso de polimerización la concentración de etileno en la mezcla que se aporta al sistema de reactores de lechada está situada dentro de la gama de concentraciones que va desde un 0,2 hasta un 0,4% en peso, y más preferiblemente es de poco más o menos un 0,3% en peso, y la concentración de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno) en la mezcla que se aporta al sistema de reactores de lechada está situada dentro de la gama de concentraciones que va desde un 1,0 hasta un 2,5% en peso, y es más preferiblemente de poco más o menos un 2,0% en peso, para obtener el producto terpolímero final

45 (en caso de que la totalidad del terpolímero sea producida en el paso b), en donde el contenido de etileno es de no más de un 1,5% en peso, preferiblemente está situado dentro de la gama de contenidos que va desde un 0,1 hasta un 1,3% en peso, más preferiblemente está situado dentro de la gama de contenidos que va desde un 0,5 hasta un 1,0% en peso, y todavía más preferiblemente es de poco más o menos un 0,4% en peso, y el contenido de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno) es de no más de un 4,0% en peso, preferiblemente está situado dentro de la gama de contenidos que va desde un 1,0 hasta un 3,5% en peso, y más preferiblemente está situado dentro de la gama de contenidos que va desde un 2,0 hasta un 3,0% en peso,

50 c) transferir dicha mezcla de reacción a un reactor de fase gaseosa que opera a una presión de más de 5 bares, y preferiblemente de más de 10 bares, sin añadir etileno,  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno) e hidrógeno, y

55 d) continuar la polimerización en dicho reactor de fase gaseosa, en donde la cantidad de etileno y/o  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (preferiblemente 1-buteno) disminuye durante la polimerización a lo largo del tiempo, para obtener un terpolímero de propileno que asciende a un porcentaje de un 0 a un 20% en peso, y más preferiblemente de un 1 a un 10% en peso, del producto terpolímero final, en donde el terpolímero final está caracterizado como se define en la presente invención.

60 **[0037]** Así, según la presente invención, la terpolimerización es llevada a cabo en una fase de lechada, preferiblemente en un sistema de reactores de bucle, y más preferiblemente en un sistema de dos reactores de bucle, usando

relativamente pequeñas cantidades de etileno y de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) como comonómeros. Además el proceso está caracterizado por un gradiente de aportación a lo largo del tiempo de polimerización de al menos uno de los dos comonómeros, es decir, de etileno y/o de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno). Más preferiblemente durante la producción del terpolímero inventivo el contenido de etileno y el contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) es reducido gradualmente, lo cual redundará en una amplia distribución de comonómeros que proporciona beneficios en el procesamiento de polipropileno orientado biaxialmente. Como se ha indicado anteriormente, se prefiere que en el punto inicial (paso a)) la aportación de etileno sea de aproximadamente un 1,5% en peso y la aportación de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) sea de aproximadamente un 16,5% en peso. Durante el procesamiento en el paso b) el contenido de etileno y el contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) en el polvo se reduce haciendo que disminuya la concentración de etileno y la concentración de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) en la mezcla que se aporta al reactor de lechada, y preferiblemente al reactor de bucle, y más preferiblemente a los dos reactores de bucle. Esto se hace gradualmente a lo largo del tiempo, y la velocidad de la reducción depende del tamaño del lote. El contenido de etileno preferiblemente se decrecienta como se ha indicado anteriormente pasando de aproximadamente un 1,5% a aproximadamente un 0,3% en peso en la primera mitad del lote, y a dicho contenido se le mantiene preferiblemente constante para la segunda parte del lote. El contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) preferiblemente se reduce hasta un 2,0% en peso. Al índice de fusión del polvo preferiblemente se le mantiene constante ajustando la aportación de hidrógeno al reactor de lechada, más preferiblemente al reactor de bucle, y aún más preferiblemente a los dos reactores de bucle, de acuerdo con la concentración de comonómeros en el material que se aporta a dicho(s) reactor(es). La temperatura de reacción es preferiblemente de poco más o menos 63°C.

**[0038]** La  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  puede ser preferiblemente 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno o 1-octeno. Sin embargo, el 1-buteno es la  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  más preferida.

**[0039]** Pueden usarse como catalizador cualesquiera catalizadores de Ziegler-Natta estereoespecíficos ordinarios. Un componente esencial en esos catalizadores son componentes catalizadores sólidos que comprenden un componente de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno, un compuesto dador de electrones y un halogenuro de magnesio en forma activa. Los catalizadores pueden contener como compuesto dador de electrones interno compuestos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos.

**[0040]** La polimerización en el paso b) puede realizarse en presencia de un compuesto de organoaluminio, tal como un alquilaluminio y un opcional compuesto dador externo a temperaturas de menos de 70°C pero de más de 60°C, y preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 63°C, y a presiones situadas dentro de la gama de presiones que va desde 30 hasta 90 bares, y preferiblemente desde 30 hasta 70 bares. La polimerización es realizada en condiciones tales que se polimeriza en el reactor o en los reactores de lechada de un 80 a un 100% en peso, y preferiblemente de un 90 a un 99% en peso, del producto final. El tiempo de permanencia en el sistema de reactores de lechada puede ser de entre 60 y 180 min.

**[0041]** Tras haber quedado concluida la polimerización en el reactor de lechada, el medio de reacción no es separado de las partículas de polímero en un tanque de evaporación súbita convencional. En lugar de ello, de ser necesario se transfiere a un reactor de fase gaseosa todo el contenido del medio de polimerización junto con las partículas de polímero.

**[0042]** En el reactor de fase gaseosa se forma de un 1 a un 20% en peso, y preferiblemente de un 1 a un 10% en peso del producto terpolímero final. La polimerización puede realizarse a una temperatura de 60 a 90°C y a una presión de más de 5 bares, y preferiblemente de más de 10 bares. No se añaden al interior del reactor de fase gaseosa comonómeros ni hidrógeno.

**[0043]** El medio líquido del reactor de la primera etapa puede funcionar como medio refrigerador del lecho fluidizado en el reactor de fase gaseosa, cuando se evapora en el mismo.

**[0044]** La cantidad de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  (preferiblemente 1-buteno) tras la polimerización en fase gaseosa (paso d)) está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde un 0,1 hasta un 4,0% en peso, y más preferiblemente dentro de la gama de valores que va desde un 2,0 hasta un 3,5% en peso. La cantidad de propileno en el terpolímero final (después del paso d)) es de al menos un 94% en peso, y más preferiblemente de al menos un 95% en peso. Finalmente, la cantidad de etileno en el terpolímero tras la polimerización en fase gaseosa (paso d)) puede ser de un 0,1 a un 1,5% en peso, y más preferiblemente de un 0,5 a un 1,0% en peso. Así es muy bajo el contenido de  $\alpha$ -olefina de  $C_4$  a  $C_8$  tal como 1-buteno. Lo mismo es de aplicación para el contenido de etileno en el terpolímero inventivo.

**[0045]** La presente invención no tan sólo se refiere al propio terpolímero inventivo, sino también a su uso y a películas y/o artículos que comprenden el terpolímero inventivo. En consecuencia, el terpolímero inventivo como el que se ha definido anteriormente es usado para películas, preferiblemente para películas multicapa orientadas biaxialmente, y más preferiblemente para películas multicapa orientadas biaxialmente y metalizadas. Aún más preferiblemente el terpolímero

es usado en la industria del envasado, es decir, para materiales de envasado, o sea para materiales de envasado de comestibles. Además la presente invención está dirigida a películas, preferiblemente a películas multicapa orientadas biaxialmente, y más preferiblemente a películas multicapa orientadas biaxialmente y metalizadas que comprenden el terpolímero inventivo como el que se ha definido anteriormente. Más en detalle y más preferiblemente la película multicapa orientada biaxialmente y metalizada comprende:

(a) una capa interna que comprende preferiblemente un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad, y más preferiblemente un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad con una estereorregularidad de más de un 93%;

(b) una primera capa de revestimiento adyacente a dicha capa interna, en donde dicha capa de revestimiento comprende el terpolímero inventivo, y más preferiblemente es el terpolímero inventivo;

(c) opcionalmente una capa de unión aplicada junto a dicha primera capa de revestimiento y que comprende preferiblemente homopolímero o copolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico;

(d) una capa metalizada, y preferiblemente una capa de aluminio, aplicada junto a dicha primera capa de revestimiento u opcionalmente junto a dicha primera capa de unión y sobre un lado de la capa de revestimiento u opcionalmente de la primera capa de unión que es el que queda de espaldas a la capa interna; y

(e) opcionalmente una segunda capa de revestimiento aplicada junto a dicha capa interna y sobre un lado de dicha capa interna que es el que queda de espaldas a dicha primera capa de revestimiento, comprendiendo dicha segunda capa de revestimiento preferiblemente una poliolefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de copolímero aleatorio de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno-butileno, copolímero de propileno-butileno y copolímero de impacto de etileno-propileno.

**[0046]** Además la presente invención está dirigida a artículos que comprenden el terpolímero inventivo como el que se ha definido anteriormente. En un aspecto preferido los artículos que comprenden el terpolímero inventivo, preferiblemente como parte de una película multicapa orientada biaxialmente, y más preferiblemente como parte de una película multicapa orientada biaxialmente y metalizada como se ha definido anteriormente, son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de material de envasado, material de envasado de comestibles (en particular para café, patatas fritas y/o galletas), folios y material para envolver.

**[0047]** Las películas multicapa orientadas biaxialmente y realizadas según la invención, y preferiblemente las películas multicapa orientadas biaxialmente y metalizadas y realizadas según la invención, que comprenden el terpolímero son producidas de una manera conocida en la técnica. Un método para hacer la película multicapa orientada biaxialmente (metalizada) anteriormente descrita comprende los pasos de coextrusionar una masa fundida multicapa de polímeros termoplásticos a través de una matriz, y luego enfriar, p. ej. mediante enfriamiento rápido, la masa fundida multicapa para formar una lámina multicapa. La lámina multicapa es luego estirada en la dirección de máquina (MD) pasándola por una serie de rodillos calentados que se mueven a velocidad diferencial para así formar una película multicapa orientada en la dirección de máquina. El estiramiento de la película multicapa orientada en la dirección de máquina tiene lugar en una rama tensora calentada para formar una película multicapa orientada biaxialmente. El tratamiento superficial es luego llevado a cabo en la primera capa de revestimiento y/o la segunda capa de revestimiento de la película multicapa orientada biaxialmente con un tratamiento seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de tratamiento corona, tratamiento con llama y tratamiento con plasma. Luego la primera capa de revestimiento es preferiblemente metalizada en un metalizador de vacío para sí formar la deseada película multicapa orientada biaxialmente y metalizada.

**[0048]** Se describe a continuación más detalladamente la presente invención por medio de los ejemplos que se dan a continuación.

## Ejemplos

### 1. Definiciones/Métodos de Medición

**[0049]** A no ser que se defina otra cosa, las siguientes definiciones de expresiones y los siguientes métodos de determinación son de aplicación a la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos que se dan a continuación.

#### A. Mediciones por espectroscopia de resonancia magnética nuclear:

**[0050]** Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de los polipropilenos fueron registrados en un espectrómetro Bruker 400MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d<sub>6</sub> (90/10 en peso). Para el análisis de pentadas la asignación se hace según los métodos descritos en la literatura: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, and T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988) y Chujo R et al., Polymer 35 339 (1994).

#### B. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

**[0051]** La temperatura de fusión T<sub>m</sub>, la temperatura de cristalización T<sub>c</sub> y el grado de cristalinidad se miden con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Tanto las curvas de cristalización

como las curvas de fusión fueron obtenidas durante barridos de enfriamiento y calentamiento a razón de 10°C/min. entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

5 **[0052]** También las entalpías de fusión y de cristalización (H<sub>m</sub> y H<sub>c</sub>) fueron medidas por el método de calorimetría diferencial de barrido según la norma ISO 11357-3. En caso de observarse más de un pico de fusión, la temperatura de fusión T<sub>m</sub> (usada para interpretar los datos de SIST) es el máximo del pico a la temperatura de fusión más alta con un área bajo la curva (entalpía de fusión) de al menos un 5% de la entalpía de fusión total de la fracción cristalina del polipropileno.

10

### C. Índice de Fusión

**[0053]** El MFR<sub>2</sub> se mide según la norma ISO 1133 (a 230°C, con una carga de 2,16 kg).

15

### D. Contenido de Comonómeros

**[0054]** El contenido de comonómeros se mide con espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C. Al medir el contenido de etileno en el polipropileno, se preparó mediante prensado en caliente una película delgada de la muestra (de un espesor de aproximadamente 250 μm). Se midió con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600 el área del pico de absorción de -CH<sub>2</sub>- (710-750 cm<sup>-1</sup>) y del pico de absorción de buteno (750-780 cm<sup>-1</sup>). El método fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno y del contenido de 1-buteno medidos mediante resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C.

20

### E. Rigidez de la Película

25

**[0055]** La rigidez de la película en la TD (dirección transversal), la rigidez de la película en la MD (dirección de máquina), el alargamiento de rotura en la dirección transversal y el alargamiento de rotura en la dirección de máquina se determinan según la norma ISO 527-3 (velocidad del cabezal: 1 mm/min.).

30

### F. Módulo de Elasticidad a la Flexión

**[0056]** El módulo de elasticidad a la flexión se mide según la norma ISO 178.

### G. Turbidez y transparencia

35

**[0057]** La turbidez y la transparencia se determinan según la norma ASTM D1003-92.

### I. Temperatura de iniciación del termosellado (SIT):

40

#### 1. Generalidades

**[0058]** El método determina la gama de temperaturas de sellado de las películas de polipropileno, y en particular de las películas sopladas. La gama de temperaturas de sellado es la gama de temperaturas dentro de la cual las películas pueden ser selladas según las condiciones que se indican a continuación.

45

**[0059]** El límite inferior (la temperatura de iniciación del termosellado (SIT)) es la temperatura de sellado a la cual se alcanza una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (la temperatura final de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

50

#### 2. Realización de los ensayos

La determinación se efectúa en una Máquina Selladora Universal J&B Tipo 3000

#### **[0060]**

Anchura de la probeta pelicular de medición:	25,4 mm
Presión de sellado	0,1 N/mm
Tiempo de sellado:	0,1 seg.
Tiempo de enfriamiento:	99 seg.
Velocidad de pelado:	10 mm/seg.
Temperatura inicial:	80°C
Temperatura final:	150°C
Incrementos:	10°C -- la probeta se sella de A a

55



**[0061]** A a cada temperatura de las barras de sellado y se determina en cada caso la resistencia (fuerza) de sellado. Se determina la temperatura a la cual la resistencia de sellado alcanza los 3 N.

#### J. Solubles en xileno (XS, % en peso)

5

**[0062]** Se añaden 2 g de polímero a 200 ml de xileno en un recipiente de reflujo con purga de N<sub>2</sub>.

La mezcla es calentada hasta 135°C en 35 minutos y mantenida en agitación por espacio de 30 minutos (y en el entretanto el polímero es disuelto en xileno en ebullición).

10

Luego la muestra es enfriada hasta 50°C en 30 minutos y cuando se alcanzan los 50°C se pone la solución en un baño de agua a 25°C y se la mantiene en el baño de agua por espacio de un periodo de tiempo de exactamente 140 minutos sin agitación.

Luego se agita la mezcla por espacio de un periodo de tiempo de exactamente 10 minutos.

Se filtra la mezcla. El precipitado se seca en un horno de vacío a 70°C durante minutos.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

15

en donde

m<sub>0</sub> = cantidad inicial de polímero (g)

m<sub>1</sub> = peso del residuo (g)

v<sub>0</sub> = volumen inicial (ml)

v<sub>1</sub> = volumen de la muestra analizada (ml)

20

#### K. Solubles en hexano (% en peso)

**[0063]** FDA parte 177.1520

25

Durante 2 horas se añade 1 g de una película de polímero de 100 µm de espesor a 400 ml de hexano y ello se pone en ebullición mientras se efectúa agitación con un refrigerador de reflujo.

Tras haber transcurrido 2 horas la mezcla es inmediatamente filtrada con un papel filtro N° 41.

El precipitado se recoge en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor bajo un flujo de N<sub>2</sub>.

30

La cantidad de solubles en hexano viene determinada por la fórmula:

$$((\text{peso muestra} + \text{peso crisol}) - (\text{peso crisol})) / (\text{peso muestra}) \cdot 100.$$

#### L. Vicat A50

35

**[0064]** La Vicat A50 con 10 N se mide según la norma ISO 306 (con 10 N). La Vicat A50 es la temperatura a la cual bajo una carga de 1000 g una aguja de extremo plano con una sección transversal circular o cuadrada de 1 mm<sup>2</sup> penetra en la probeta hasta una profundidad de 1 mm.

#### M. Velocidad de Cristalización Isotérmica

40

**[0065]** ISO 11357-7 (2002)

## 2. Ejemplos

### Ejemplo 1 (INVENTIVO 1)

45

**[0066]** La reacción se hace en un sistema de dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa sin aportación adicional de comonomeros alguna. Durante la producción del polímero, se reduce gradualmente el contenido de 1-buteno y etileno del polvo. El contenido de 1-buteno y etileno en el polvo se disminuye haciendo que disminuya la concentración de 1-buteno y etileno en el material que se aporta a los reactores de bucle. Esto se hace gradualmente a lo largo de un periodo de tiempo de 9 horas. La concentración de 1-buteno en el material que se aporta es reducida desde un 6,5% en peso hasta un 0,5% en peso. La concentración de etileno en el material que se aporta se mantiene constante al nivel de un 1,0% en peso. El índice de fusión del polvo se mantiene constante ajustando la aportación de hidrógeno a los bucles según la concentración de 1-buteno en el material que se aporta a los reactores de bucle. La temperatura de reacción en el sistema de reactores de bucle es de 63°C.

55

### Ejemplo 2 (INVENTIVO 2)

60

**[0067]** La reacción se hace en un sistema de dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa sin aportación de comonomeros adicional alguna. Durante la producción del polímero se reduce gradualmente el contenido de 1-buteno y etileno del polvo. El contenido de 1-buteno y etileno en el polvo se reduce haciendo que disminuya la concentración de 1-buteno y etileno en el material que se aporta a los reactores de bucle. Esto se hace gradualmente a lo largo de un periodo de tiempo de 7,5 horas. La concentración de 1-buteno en el material que se aporta es reducida desde un 16,5% en peso hasta un 1,0% en peso. La concentración de etileno en el material que se aporta es reducida desde un 1,0% en peso hasta un 0,3% en peso en la primera mitad del lote, y dicha concentración se mantiene constante para la segunda

parte del lote. El índice de fusión del polvo se mantiene constante ajustando la aportación de hidrógeno a los bucles según la concentración de 1-buteno en el material que se aporta a los reactores de bucle. La temperatura del sistema de reactores de bucle es de 63°C.

### 5 Ejemplo 3 (COMPARATIVO 1)

10 [0068] Se sigue el mismo proceso como para la producción del polímero 1, pero son constantes las aportaciones de 1-buteno y de etileno (un 16,4% en peso de 1-buteno y un 1,0% en peso de etileno en el material que se aporta a los reactores) para así obtener un polímero con un 9,0% en peso de 1-buteno y un 1,0% en peso de etileno. La temperatura de los reactores es de 63°C.

### Ejemplo 4 (COMPARATIVO 2)

15 [0069] Se usan el mismo proceso y los mismos ajustes como para la producción del polímero 1, pero son constantes las aportaciones de 1-buteno y de etileno (un 13,3% en peso de 1-buteno y un 0,3% en peso de etileno en el material que se aporta a los reactores) para así obtener un polímero con un 8,0% en peso de 1-buteno y un 0,3% en peso de etileno. La temperatura de los reactores es de 65°C.

**Tabla 1: Propiedades de los Ejemplos**

		Ejemplo 1 [Inventivo]	Ejemplo 2 [Inventivo]	Ejemplo 3 [Comparativo]	Ejemplo 4 [Comparativo]
Contenido de C2	% en peso	1,0	0,6	1,0	0,3
Contenido de C4	% en peso	2,0	2,5	9,0	8,0
Solubles en xileno	% en peso	3,9	4,1	5,1	4,1
Solubles en hexano	% en peso	2,2	1,9	2,6	-
MFR <sub>2</sub>	g/10 min.	7	7	6	8
Vicat A50 (10 N)	°C	135,7	131,1	115,8	125,6
T <sub>fusión</sub>	°C	149,4	144,1	130,4	138,7
H <sub>fusión</sub>	J/g	92,8	93,3	76,5	78,8
T <sub>críst</sub>	°C	106	105	91	97,4
H <sub>críst</sub>	J/g	84	85	68,6	68,4
Fracción < 100°C	%	12,1	13,2	31,6	20,9
Fracción < 120°C	%	19,6	23,1	47,9	32,2
Mod. Elast. Flexión	MPa	1081	1.045	761	937

**Tabla 2: Velocidad de Cristalización Isotérmica**

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
a 100°C	min.	1,9	2	4	2,5
a 105°C	min.	2	2,2	7,4	3,2
a 110°C	min.	2,3	2,8	no disponible	5,8

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Terpolímero de propileno, etileno y  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, en donde
  - (a) la cantidad de propileno en dicho terpolímero es de al menos un 94% en peso y
  - (b) dicho terpolímero tiene una resistencia al calor según medición efectuada de acuerdo con ISO 306 Vicat A50 con 10 N de al menos 127°C.
- 10 2. Terpolímero según la reivindicación precedente, en donde
  - (a) la cantidad de etileno es de no más de un 1,5% en peso y/o
  - (b) la cantidad de  $\alpha$ -olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> es de al menos un 1,5% en peso y de menos de un 4,0% en peso.
- 15 3. Terpolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el terpolímero tiene
  - (a) un contenido de solubles en xileno de no más de un 4,50% en peso y/o
  - (b) un contenido de solubles en hexano de no más de un 2,50% en peso
  - (c) una temperatura de fusión situada dentro de la gama de temperaturas que va desde 145 hasta 152°C.
- 20 4. Terpolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el terpolímero tiene un módulo de elasticidad a la flexión según ISO 178 de más de 950 MPa.
- 25 5. Uso de un terpolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes como película.
- 30 6. Uso según la reivindicación 5, en donde la película es parte de una película multicapa orientada biaxialmente.
- 35 7. Película que comprende un terpolímero según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4.
- 40 8. Película multicapa en donde dicha película comprende
  - (a) una capa interna que comprende un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad;
  - (b) una primera capa de revestimiento adyacente a dicha capa interna en donde dicha capa de revestimiento comprende el terpolímero según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4;
  - (c) opcionalmente una capa de unión adyacente a dicha primera capa de revestimiento;
  - (d) opcionalmente una capa metalizada dispuesta junto a dicha primera capa de revestimiento u opcionalmente a dicha primera capa de unión y sobre un lado de la capa de revestimiento u opcionalmente de la primera capa de unión que es el que queda de espaldas a la capa interna; y
  - (e) opcionalmente una segunda capa de revestimiento dispuesta junto a dicha capa interna y sobre un lado de dicha capa interna que es el que queda de espaldas a dicha primera capa de revestimiento.
- 45 9. Película multicapa según la reivindicación 8, en donde
  - (a) la primera capa de revestimiento es el terpolímero según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4;
  - (b) la capa de unión comprende homopolímero o copolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico;
  - (c) la capa metalizada es una capa de aluminio.
- 50 10. Película multicapa según la reivindicación 8 o 9, en donde
  - (a) dicha película está orientada biaxialmente y/o
  - (b) la segunda capa de revestimiento comprende una poliolefina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de copolímero aleatorio de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno-butileno, copolímero de propileno-butileno y copolímero de impacto de etileno-propileno.
- 55 11. Proceso para producir una película multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde una masa fundida multicapa de polímeros termoplásticos que comprenden el terpolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 es coextrusionada y enfriada a continuación para así formar una lámina multicapa.
12. Proceso según la reivindicación 11, en donde la lámina multicapa es
  - (a) orientada biaxialmente y/o
  - (b) metalizada.
13. Artículo que comprende un terpolímero según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, o una película según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 7 a 10.
14. Artículo según la reivindicación 13, en donde el artículo es un envase hecho por laminación.