

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 287**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)
B65D 30/02 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2009 E 09726785 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2270089**

54 Título: **Composición de resina y bolsa fundida**

30 Prioridad:

31.03.2008 JP 2008092738

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

19.09.2013

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**KUROKI, TAKAYUKI y
ADACHI, YUKIO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 423 287 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

Composición de resina y bolsa fundida

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de resina que comprenden un copolímero específico de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) y un copolímero específico de etileno/ α -olefina C3-20, a las bolsas fundidas fabricadas con la composición de resina, y a envases que contienen la bolsa fundida.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Cuando las pinturas de tráfico destinadas a las marcas viales, adhesivos fundidos en caliente y modificadores del caucho como negros de humo se mezclan con otros materiales, frecuentemente se suministran y se funden en un mezclador Bunbury o en un horno de fusión en la forma de envases en películas o bolsas.

- 15 Las bolsas fundidas son un tipo de bolsas para envasado que se funden con su contenido durante el procesado del contenido para dar productos o durante el uso de los productos, y se encuentran dispersas de manera uniforme en los productos. Se espera que el uso de bolsas fundidas proporcione beneficios tales como una mejora en los problemas de desechos producidos por las bolsas usadas, un medio ambiente más limpio al extraer el contenido de la bolsa, una mayor facilidad de uso y una pesada más sencilla.

- 20 Los materiales de las bolsas fundidas incluyen copolímeros de etileno/acrilato (EEA), copolímeros de etileno/metacrilato, copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), resinas obtenidas al componer estos copolímeros con una pequeña cantidad de polietileno, y copolímeros de etileno/ α -olefina (por ejemplo, los documentos de patente 1 a 4).

- Sin embargo, las bolsas fundidas formadas a partir de dichos materiales no se pueden fundir de manera uniforme a temperaturas inferiores a las de operación y quedan sin fundir en los productos finales, deteriorando el aspecto y las propiedades. Además, estas bolsas fundidas siguen siendo insatisfactorias en lo que respecta a su estabilidad en almacenamiento cuando están llenas con un contenido, o en las propiedades mecánicas de las bolsas fundidas.

- 25 Documento de patente 1: JP-A-2005-219818

Documento de patente 2: JP-A-2005-170428

Documento de patente 3: JP-A-2004-2581

Documento de patente 4: JP-A-2000-355359

- 30 El documento EP 1 630 196 A1 se refiere a una composición de resina que contiene de 1 a 50% en peso de un copolímero basado en propileno (a) que tiene una temperatura de fusión (T_m (a)) medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) de 100 °C o inferior, o no tiene un punto de fusión, y de 50% a 99% en peso de un polímero (b), así como a una película obtenida a partir de la anterior. Se supone que la película tiene excelente transparencia, propiedades de termosellado y resistencia al desgarro.

- 35 El documento EP 1 614 699 A1 se refiere a un copolímero aleatorio de propileno/1-buteno (PBR) que tiene excelente flexibilidad, resistencia al impacto, resistencia al calor y propiedades de termosellado a baja temperatura, a una composición de polipropileno que contiene el copolímero, a una hoja, película o película estirada que comprende la composición y una película de material compuesto que tiene una capa de la composición. El copolímero aleatorio de propileno/buteno contiene de 60 a 90% en moles de unidades de polipropileno y de 10 a 40% en moles de unidades de 1-buteno, y tiene una isotacticidad de tríada no inferior al 85% y no superior al 97%, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1 a 3, una viscosidad intrínseca de 0,1 a 12 dl/g, un punto de fusión (T_m) de 40 a 120 °C y satisface la relación $146 \exp(-0,022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0,032M)$, en la que T_m representa el punto de fusión y m (% en moles) representa el contenido en unidades de 1-buteno constituyentes.

RESUMEN DE LA INVENCION

- 45 La presente invención está destinada a resolver los problemas de la técnica descritos anteriormente. Es por tanto un objeto de la invención proporcionar una composición de resina, bolsa fundida o películas que se fundan de manera uniforme por debajo de las temperaturas de fusión de la operación y que no queden sin fundir en los productos finales, y que tengan una importante estabilidad durante el almacenado y excelentes propiedades mecánicas. Es otro objeto proporcionar bolsas fundidas formadas utilizando las composiciones de resina.

- 50 Los inventores de la presente invención se han esforzado mucho para resolver los problemas descritos anteriormente. Han logrado desarrollar películas que se han formado a partir de una composición de resina que incluye un copolímero específico de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) y un copolímero específico de

etileno/ α -olefina C3-20. Los inventores han descubierto que las películas y bolsas fundidas formadas a partir de las películas se funden de manera uniforme a baja temperatura, no quedan sin fundir en los productos finales, y tienen excelente estabilidad durante el almacenado y propiedades mecánicas. La presente invención se ha completado basándose en dichos hallazgos.

5 La presente invención se refiere a los siguientes puntos [1] a [14].

10 [1] Una composición de resina de acuerdo con la presente invención comprende un copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, y un copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) que tiene (1) a un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, estando la relación en peso de dichos copolímeros (A)/(B) comprendida en el intervalo de 99/1 a 1/99.

15 [2] En una realización preferida de la composición de resina, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) contiene (2) unidades estructurales derivadas del propileno en una cantidad de 51 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C2-20 (excepto propileno) en una cantidad de 5 a 49 % en moles, y el copolímero etileno/ α -olefina C3-20 (B) contiene (2) unidades estructurales derivadas del etileno en una cantidad de 50 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C3-20 en una cantidad de 5 a 50 % en moles.

20 [3] En una realización preferida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) tiene (3) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

[4] En una realización preferida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) es un copolímero de propileno/1-buteno.

25 [5] En una realización preferida, el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) tiene (3) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

[6] En una realización preferida, el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) es un copolímero de etileno/1-buteno.

[7] Una película de acuerdo con la presente invención comprende la composición de resina anteriormente descrita.

30 [8] Una bolsa fundida de acuerdo con la presente invención se forma usando una composición de resina que comprende un copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, y un copolímero de etileno/C3-20 α -olefina (B) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, estando la relación en peso de dichos copolímeros (A)/(B) en el intervalo de 99/1 a 1/99.

35 [9] En una realización preferida de la bolsa fundida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) contiene (2) unidades estructurales derivadas del propileno en una cantidad de 51 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas del copolímero de α -olefina C2-20 (excepto propileno) en una cantidad de 5 a 49 % en moles, y el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) contiene (2) unidades estructurales derivadas del etileno en una cantidad de 50 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C3-20 en una cantidad de 5 a 50 % en moles.

[10] En una realización preferida de la bolsa fundida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) tiene (3) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

45 [11] En una realización preferida de la bolsa fundida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) es un copolímero de propileno/1-buteno.

[12] En una realización preferida de la bolsa fundida, el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) tiene (3) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

50 [13] En una realización preferida de la bolsa fundida, el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) es un copolímero de etileno/1-buteno.

[14] Un envase de acuerdo con la presente invención incluye la bolsa fundida anteriormente descrita.

EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

5 La composición de resinas de la invención se funde de manera uniforme a temperaturas inferiores a las temperaturas de la operación de fusión durante la fabricación del producto, y no queda sin fundir en los productos finales, y tiene una estabilidad en almacenamiento y propiedades mecánicas excelentes. Por tanto, las composiciones son útiles para producir películas, bolsas fundidas y envases. Las bolsas fundidas de la invención permiten la conservación favorable del contenido, y se funde de manera uniforme a bajas temperaturas y no quedan sin fundir en los productos finales.

REALIZACIONES PREFERIDAS PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

La presente invención se describirá detalladamente a continuación.

10 Una composición de resina de acuerdo con la presente invención incluye un copolímero específico de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y un copolímero específico de etileno/ α -olefina C3-20 (B).

Una bolsa fundida de acuerdo con la invención se forma utilizando una composición de resina que incluye un copolímero específico de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y un copolímero específico de etileno/ α -olefina C3-20 (B).

15 <Copolímeros de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A)>

20 Los copolímeros de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) cumplen el punto de fusión (Tm) (1) descrito más adelante, y preferiblemente cumplen el requisito (2) descrito más adelante. Más preferiblemente, los copolímeros cumplen el requisito (3) descrito más adelante además del requisito (1) o los requisitos (1) y (2). Aún más preferiblemente, los copolímeros cumplen al menos uno de los requisitos (4) y (5) descritos más adelante además de cualquiera del requisito (1), los requisitos (1) y (2), los requisitos (1) y (3), y los requisitos (1), (2) y (3). En la realización más preferida, los copolímeros cumplen todos los requisitos (1) a (6) descritos más adelante.

25 (1) Los copolímeros tienen un punto de fusión (Tm) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o no muestran un punto de fusión máximo en la DSC. En una realización preferida, el punto de fusión (Tm) está en el intervalo de 40 a 85 °C, más preferiblemente de 45 a 85 °C, y aún más preferiblemente de 50 a 80 °C. Si el punto de fusión está por debajo de 40 °C, la composición que se puede obtener será pegajosa a temperatura ambiente, y es probable que cause problemas tales como el bloqueo. Si el punto de fusión supera 90 °C, la composición que se puede obtener quedará sin fundir en los productos finales.

30 Los copolímeros contienen unidades estructurales derivadas del propileno en una cantidad de 51 a 95 % en moles, preferiblemente de 55 a 90 % en moles, más preferiblemente de 60 a 80 % en moles, y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C2-20 (excepto propileno) en una cantidad de 5 a 49 % en moles, preferiblemente de 10 a 45 % en moles, más preferiblemente de 20 a 40 % en moles. Este contenido en propileno garantiza que las bolsas fundidas que se pueden obtener no quedan sin fundir en los productos finales y que no se produce pegajosidad en los alrededores de la temperatura ambiente y que se previenen problemas en las bolsas fundidas tales como el bloqueo.

35 El copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) puede contener unidades estructurales derivadas del propileno y unidades estructurales derivadas de una pluralidad de α -olefinas C2-20 (excepto propileno). Las α -olefinas C2-20 (excepto propileno) incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 4-metil-1-penteno. Una unidad estructural preferida derivada de la α -olefina C2-20 (excepto propileno) es 1-buteno.

40 (3) Los copolímeros tienen una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) no superior a 3,0, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,8, y más preferiblemente de 1,7 a 2,5 tal como se ha medido mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC). La distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) en este intervalo garantiza que se reduce el bloqueo debido a los componentes de bajo peso molecular o residuos de componentes no fundidos de alto peso molecular.

45 (4) La viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida a 135 °C en decalina está en el intervalo de 0,1 a 12 dl/g, preferiblemente de 0,2 a 10 dl/g, y más preferiblemente 0,3 a 5 dl/g.

50 (5) El punto de fusión Tm medido mediante calorimetría diferencial de barrido no supera los 90 °C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 85 °C, más preferiblemente de 45 a 85 °C, y el punto de fusión Tm y el contenido en M (% en moles) de unidades estructurales derivadas de la α -olefina C2-20 (excepto propileno) cumplen la siguiente relación:

$$-2,6 M + 130 \leq Tm \leq -2,3 M + 155.$$

(6) Cuando el copolímero se analiza mediante espectroscopia de RMN C^{13} (en disolución de

- 5 hexaclorobutadieno, patrón de tetrametilsilano), con respecto al grupo metilo de la cadena lateral de la unidad de polipropileno que es la segunda unidad en las (i) secuencias de tríada con propileno acoplado cabeza-a-cola o (ii) secuencias de tríada con propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) compuestas de unidad o unidades de propileno acoplado cabeza-a-cola y α -olefina C2-20 (excepto propileno) y que tiene la unidad de propileno como la segunda unidad, las áreas de los picos observados de 21,0 a 21,9 ppm (tacticidad de tríada) representan un valor no inferior al 90%, preferiblemente no inferior al 92%, y más preferiblemente no inferior al 94% del total de las áreas de 19,5 a 21,9 ppm tomada como el 100%. La tacticidad de tríada en este intervalo garantiza que no se producen problemas tales como el bloqueo.
- 10 La estereoregularidad del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) puede evaluarse basándose en la tacticidad de tríada (fracción en mm).
- 15 Tomando como ejemplo el copolímero aleatorio de propileno/1-buteno, la fracción en mm se define como una proporción de las secuencias de tríada que tienen los grupos metilo ramificados en la misma dirección, con respecto a la totalidad de las secuencias de tríada en la cadena polimérica que están acopladas de forma cabeza-a-cola mostrando una estructura en zigzag. La fracción en mm se determina a partir de un espectro de RMN C^{13} , como se describe adelante.
- 20 En la determinación de la fracción en mm a partir de un espectro de RMN C^{13} , las cadenas de polímeros se analizan para determinar la fracción en mm de las secuencias de tríada que contienen una unidad o varias unidades de propileno, en detalle (i) secuencias de tríada con el propileno acoplado de cabeza-a-cola y (ii) secuencias de tríada unidad de propileno/ unidad de 1-buteno que están compuestas por una unidad o varias unidades de propileno y una unidad o varias unidades de 1-buteno en disposición cabeza-a-cola y que tienen la unidad de propileno como la segunda unidad.
- La fracción en mm se obtiene a partir de las intensidades de los picos asignadas a los grupos metilo de la cadena lateral en las unidades secundarias (unidades de propileno) de las secuencias de tríada (i) y (ii).
- 25 Los copolímeros de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) tienen habitualmente un índice de fluidez MFR [*índice de fluidez*] (ASTM D1238, 230 °C, carga de 2,16 kg) en el intervalo de 0,5 a 20 g/10 min, y preferiblemente 1 a 10 g/10 min.
- Se proporciona a continuación una descripción detallada.
- 30 Para obtener un espectro de RMN C^{13} del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A), el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) se disuelve totalmente en un disolvente de bloqueo constituido por hexaclorobutadieno y una pequeña cantidad de benceno deuterado en un tubo de ensayo, y la muestra resultante se analiza mediante desacoplamiento de protón completo a 120 °C. Las condiciones de medida son tales que el ángulo de giro es de 45° y los intervalos de pulso son al menos 3,4 T_1 (T_1 es el máximo tiempo de relajación espín-red del grupo metilo). Los grupos metileno y metino tienen un T_1 más corto que el grupo metilo, y por tanto todos los átomos de carbono de la muestra tendrán una tasa de recuperación de la magnetización del 99% o más en las condiciones anteriores. Los desplazamientos químicos se determinan tomando el tetrametilsilano como compuesto de referencia, y el pico asignado al carbono del grupo metilo de la tercera unidad en una unidad de propileno acoplada cabeza-a-cola en secuencias de péntadas (mmmm) se determinan en 21,593 ppm y el resto de picos de carbono se determinan en función de este pico.
- 35 Con respecto al espectro de RMN C^{13} del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) registrados como anteriormente, las regiones que tienen picos de carbono asignados a los grupos metilo de la cadena lateral de las unidades de propileno (aproximadamente de 19,5 a 21,9 ppm) se han dividido en la primera región de picos (aproximadamente de 21,0 a 21,9 ppm), la segunda región de picos (aproximadamente de 20,2 a 21,0 ppm) y la tercera región de picos (aproximadamente de 19,5 a 20,2 ppm).
- 40 En estas regiones de picos, los átomos de carbono de los grupos metilo de la cadena lateral de las unidades secundarias (unidades de propileno) de las secuencias de tríada acopladas en forma cabeza-a-cola (i) y (ii) proporcionan los picos que se muestran en la Tabla 1.
- 45

[Tabla 1]

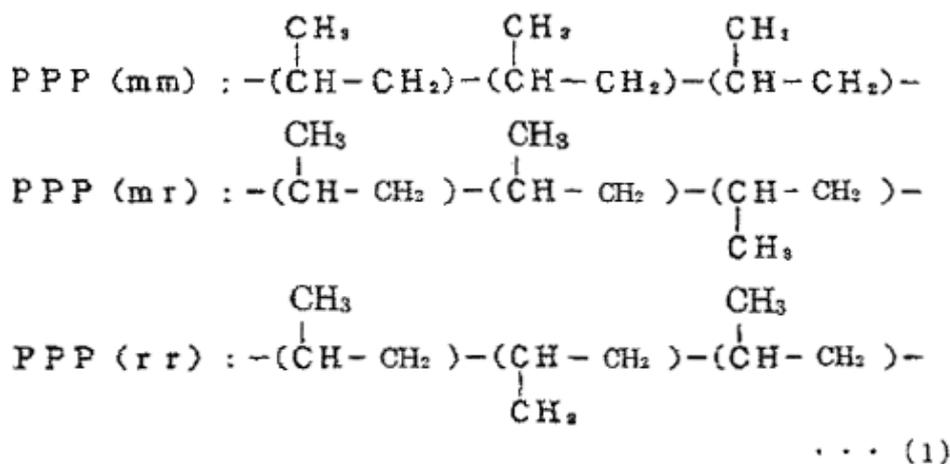
(Tabla 1)

Desplazamiento		Regiones de carbono del metilo (19,5 - 21,9 ppm)		
		Primera región 21,0 - 21,9 ppm	Segunda región 20,2 - 21,0 ppm	Tercera región 19,5 - 20,2 ppm
	Secuencia (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
Acoplamiento cabeza-a-cola	Secuencia (ii)	PPP (mm) BPB (mm)	PPP (mr) BPB (mr) PPB (rr) BPB (rr)	

En la Tabla 1, P denota una unidad derivada de propileno, y B denota una unidad derivada de la α -olefina C2-20 (excepto propileno) tal como buteno.

- 5 De las secuencias de tríada acopladas de cabeza-a-cola (i) y (ii) dadas en la Tabla 1, las secuencias de tríada (i) PPP (mm), PPP (mr) y PPP (rr) que consisten en tres unidades de propileno se ilustran a continuación en estructuras en forma de zigzag que reflejan la dirección de ramificación de los grupos metilo. Estas ilustraciones de los acoplamientos mm, mr y rr en PPP también se aplican a las secuencias de tríada (ii) (PPB y BPB) que contienen una unidad o varias unidades de α -olefina C2-20 (excepto propileno).

10 [Compuesto químico 1]



En la primera región, los grupos metilo en las unidades secundarias (unidades de propileno) de las tríadas con acoplamiento mm en las secuencias PPP, PPB y BPB proporcionan picos de resonancia.

- 15 La segunda región muestra picos de resonancia para los grupos metilo en las unidades secundarias (unidades de propileno) de las tríadas con acoplamiento mr en las secuencias PPP, PPB y BPB, asignadas a los grupos metilo en las unidades secundarias (unidades de propileno) de las secuencias de tríada con acoplamiento rr PPB y BPB.

En la tercera región, los grupos metilo en las unidades secundarias (unidades de propileno) de las secuencias de tríada con acoplamiento rr PPP proporcionan picos de resonancia.

- 20 De acuerdo con esto, la tacticidad de tríada (fracción en mm) del elastómero de propileno es una proporción (porcentaje) del área de los picos observada en el intervalo de 21,0 a 21,9 ppm (la primera región) con respecto al

- 5 total (100%) de las áreas de los picos que aparecen a 19,5 a 21,9 ppm (las regiones del carbono metilo) de acuerdo con las medidas realizadas según espectroscopia de RMN C¹³ (en disolución de hexaclorobutadieno, patrón de tetrametilsilano), basándose en los grupos metilo de la cadena lateral en las unidades secundarias de propileno de (i) las secuencias de tríada de unidades de propileno con acoplamiento cabeza-a-cola o (ii) las secuencias de tríada propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) compuestas de una o varias unidades de propileno con acoplamiento cabeza-a-cola y una o varias unidades de α -olefina C2-20 (excepto propileno) y que tiene la unidad de propileno como unidad secundaria. Específicamente, la fracción en mm se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

[Fórmula 1]

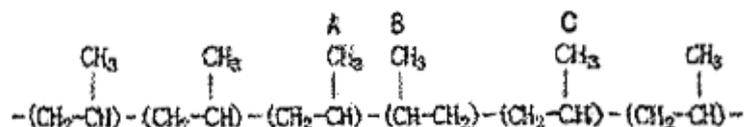
$$\text{fracción en mm (\%)} = \frac{\text{Intensidades de los grupos metilo [PPP (mm) + PPB (mm) + BPB (mm)]}}{\text{Intensidades de los grupos metilo [PPP (mm) + PPB (mm) + BPB (mm) + PPP (mr) + PPB (mr) + BPB (mr) + PPP (rr) + PPB (rr) + BPB (rr)]}} \times 100 \quad \dots (1)$$

- 10 La fracción en mm del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) es 90% o más, preferiblemente 92% o más, y más preferiblemente 94% o más.

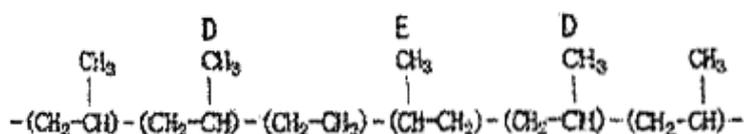
- 15 El elastómero de propileno contiene, además de las secuencias de tríada acopladas cabeza-a-cola (i) y (ii), pequeñas cantidades de unidades estructurales que incluyen unidades con disposición irregular tal como se muestra en las estructuras (iii), (iv) y (v). Los grupos metilo de la cadena lateral en estas unidades de propileno acopladas de forma diferente también muestran picos comprendidos en las anteriores regiones del átomo de carbono del metilo (de 19,5 a 21,9 ppm).

[Compuesto químico 2]

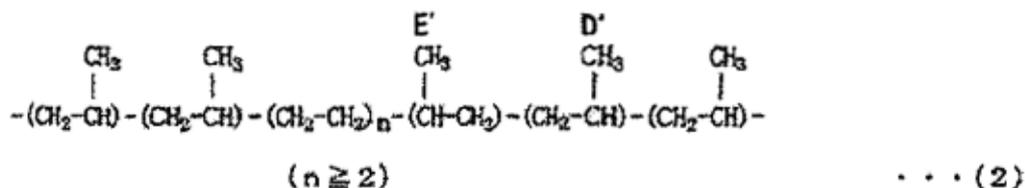
Estructura (iii)



- 20 Estructura (iv)



Estructura (v)



- 25 En los grupos metilo de estas estructuras (iii), (iv) y (v), los átomos de carbono del grupo metilo A y B proporcionan picos de resonancia a 17,3 ppm y 17,0 ppm respectivamente fuera de las regiones primera a tercera (19,5 a 21,9 ppm). Puesto que los átomos de carbono A y B no están implicados en la formación de las secuencias de tríadas de propileno con acoplamiento cabeza-a-cola, sus picos no se deben tener en cuenta en el cálculo de la tacticidad de tríada (fracción en mm).

- 30 Sin embargo, los picos asignados a los átomos de carbono del grupo metilo C, D y D' aparecen en la segunda región, y los asignados a los átomos de carbono del grupo metilo E y E' se encuentran en la tercera región.

Por tanto, las regiones primera a tercera de átomos de carbono del metilo muestran los picos asignados a los grupos metilo PPE (los grupos metilo de la cadena lateral en secuencias propileno-propileno-etileno) (casi a 20,7 ppm), los grupos metilo EPE (los grupos metilo de la cadena lateral en secuencias etileno-propileno-etileno) (casi a 19,8 ppm), los grupos metilo C, los grupos metilo D, los grupos metilo D', los grupos metilo E y los grupos metilo E'.

5 Como se ha descrito anteriormente, las regiones de los átomos de carbono del metilo muestran picos asignados a los grupos metilo en secuencias distintas a secuencias de tríadas con acoplamiento cabeza-a-cola (i) y (ii). Estos picos se corrigen como se ha descrito más adelante para determinar la fracción en mm a partir de la fórmula anterior.

10 El área de los picos de los grupos metilo PPE se puede obtener a partir del área de pico de los grupos PPE-metino (con resonancia casi a 30,6 ppm). El área de los picos de los grupos metilo EPE se puede obtener a partir del área de pico de los grupos EPE-metino (con resonancia casi a 32,9 ppm). El área de los picos de los grupos metilo C se puede obtener a partir del área de pico de los grupos metino adyacentes (con resonancia casi a 31,3 ppm). El área de los picos de los grupos metilo D es la mitad que las áreas combinadas de los picos de los átomos de carbono α y β del metileno en la estructura (iv) (con resonancia casi a 34,3 ppm y casi a 34,5 ppm). El área de los picos de los grupos metilo D' se puede obtener a partir de las áreas de los picos de los grupos metino (con resonancia casi a 33,3 ppm) adyacentes a los grupos metilo E' en la estructura (v). El área de los picos de los grupos metilo E se puede obtener a partir de las áreas de los picos de los grupos metino adyacentes (con resonancia casi 33,7 ppm). El área de los picos de los grupos metilo E' se puede obtener a partir de las áreas de los picos de los grupos metino adyacentes (con resonancia casi 33,3 ppm).

20 De acuerdo con esto, si se restan las áreas de estos picos de las áreas de pico totales de las regiones segunda y tercera se obtiene el área de los picos asignados a los grupos metilo en las secuencias de tríadas de unidades de propileno con acoplamiento cabeza-a-cola (i) y (ii).

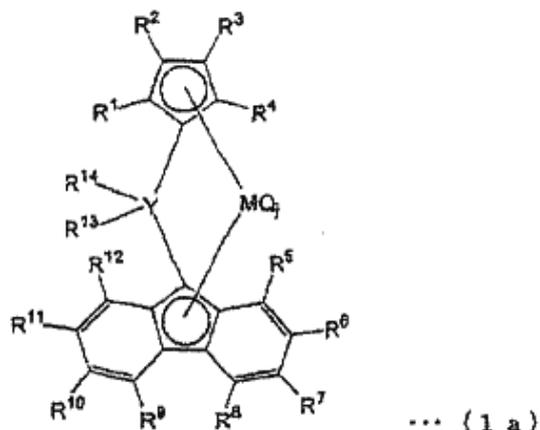
25 La fracción en mm se calcula de acuerdo con la fórmula anteriormente descrita en función del área de los picos de los grupos metilo en las secuencias de tríadas de unidades de propileno con acoplamiento cabeza-a-cola (i) y (ii) proporcionada mediante la resta anterior. Los picos de los átomos de carbono encontrados en el espectro se pueden asignar con referencia a la bibliografía (Polymer, 30, 1350 (1989)).

30 El copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) se puede obtener favorablemente copolimerizando propileno, una α -olefina C2-20 excepto propileno y opcionalmente pequeñas cantidades de otras olefinas tal como sea necesario en presencia de un catalizador Ziegler-Natta o de un catalizador que contenga un compuesto de metalloceno. El catalizador Ziegler-Natta se puede producir mediante procedimientos como los descritos en los documentos JP-A-H02-43242, JP-A-H03-66737 y JP-A-H06-263935. Los catalizadores que contienen un compuesto de metalloceno se pueden preparar mediante procedimientos como los descritos en los documentos WO 2004/087775 y WO 01/27124.

35 Más detalladamente, los copolímeros de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) se pueden producir copolimerizando propileno y una α -olefina C2-20 (excepto propileno), preferiblemente copolimerizando propileno y 1-buteno como la α -olefina, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que contiene (a) un complejo que contiene al menos magnesio, titanio y halógeno, (b) un compuesto organometálico que tiene un metal del Grupo 1 al Grupo 3 de la tabla periódica, y (c) un donante de electrones. Todo o parte del donante de electrones (c) puede estar inmovilizado en todo o en parte del complejo (a) o se puede poner en contacto con el compuesto organometálico (b) antes del uso. En una realización especialmente preferida, parte del donante de electrones (c) está inmovilizado en el complejo (a) y el resto del donante de electrones se suministra directamente al sistema de polimerización, o después de haberse puesto previamente en contacto con el compuesto organometálico (b). En esta realización, el donante de electrones inmovilizado en el complejo (a) y el donante de electrones que se suministra directamente al sistema de polimerización, o se ha puesto previamente en contacto con el compuesto organometálico (b) pueden ser iguales o diferentes entre sí.

45 En una realización preferida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) se produce copolimerizando propileno y a α -olefina C2-20 (excepto propileno) en presencia de un catalizador de metalloceno que contiene un compuesto de metal de transición (1a) representado por la Fórmula (1a) siguiente. En el presente documento, el catalizador que contiene el compuesto de metal de transición (1a) preferiblemente contiene junto con el compuesto de metal de transición (1a) al menos un compuesto seleccionado entre (2a) compuestos organometálicos, (2b) oxicompuestos de organoaluminio y (2c) compuestos capaces de reaccionar con el compuesto de metal de transición (1a) para formar un par de iones.

[Compuesto químico 3]



En la Fórmula (1a), R^1 y R^3 son cada uno un átomo de hidrógeno; cada uno de R^2 y R^4 se ha seleccionado entre grupos de hidrocarburo y grupos que contienen silicio, y pueden ser iguales o diferentes entre sí; cada uno de R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} se ha seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos de hidrocarburo y grupos que contienen silicio, y pueden ser iguales o diferentes entre sí; los grupos sustituyentes adyacentes de R^5 a R^{12} se pueden unir entre sí para formar un anillo; R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes entre sí y se pueden unir entre sí para formar un anillo; M es un metal de transición del Grupo 4; Y es un átomo de carbono; Q es un halógeno, un grupo hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse mediante un par solitario de electrones, y cuando son varios pueden ser iguales o diferentes; y j es un número entero entre 1 y 4.

Los grupos hidrocarburo incluyen grupos de hidrocarburo lineal tales como los grupos metilo, etilo, n-propilo, alilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decanilo; grupos de hidrocarburo ramificados tales como los grupos isopropilo, terc-butilo, amilo, 3-metilpentilo, 1,1-dietilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1-metil-1-propilbutilo, 1,1-propilbutilo, 1,1-dimetil-2-metilpropilo y 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo, grupos de hidrocarburos cíclicos saturados tales como los grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, norbornilo y adamantilo; grupos de hidrocarburos cíclicos insaturados tales como los grupos fenilo, toliilo, naftilo, bifenilo, fenantrilo y antraceno; grupos de hidrocarburos saturados sustituidos con os de hidrocarburos cíclicos insaturados tales como los grupos bencilo, cumilo, 1,1-difeniletilo y trifenilmetilo, y grupos de hidrocarburos que contienen heteroátomos tales como los grupos metoxi, etoxi, fenoxi, furilo, N-metilamino, N,N-dimetilamino, N-fenilamino, pirrilo y tienilo.

Los grupos que contienen silicio incluyen grupos de trimetilsililo, trietilsililo, dimetilfenilsililo, difenilmetilsililo y trifenilsililo. Los grupos sustituyentes adyacentes de R^5 a R^{12} se pueden unir entre sí para formar un anillo. Ejemplos de dichos grupos fluorenilo sustituidos incluyen los grupos benzofluorenilo, dibenzofluorenilo, octahidrodibenzofluorenilo, octametiloctahidrodibenzofluorenilo y octametiltetrahidrodiciclopentafluorenilo.

En la Fórmula (1a), R^2 y R^4 del anillo de ciclopentadienilo se encuentran preferiblemente grupos de hidrocarburo C1-20. Los ejemplos de grupos de hidrocarburo C1-20 incluyen los grupos de hidrocarburos anteriormente mencionados. Más preferiblemente, R^2 es un grupo sustituyente voluminoso tal como los grupos terc-butilo, adamantilo o trifenilmetilo, y R^4 es un sustituyente dimensionalmente más pequeño que R^2 , tal como los grupos metilo, etilo o n-propilo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "dimensionalmente más pequeño" significa que el grupo sustituyente tiene un volumen inferior.

De los grupos sustituyentes R^5 a R^{12} del anillo de fluoreno en la Fórmula (1a), de forma arbitraria dos o más grupos de R^6 , R^7 , R^{10} y R^{11} son preferiblemente grupos de hidrocarburos C1-20. Los ejemplos de grupos de hidrocarburos C1-20 incluyen los grupos de hidrocarburos anteriormente mencionados. Con el fin de facilitar la síntesis del ligando, estos grupos son preferiblemente simétricos, detalladamente, R^6 y R^{11} son los mismos grupos y R^7 y R^{10} son los mismos grupos. En una de estas realizaciones preferidas, R^6 y R^7 forman un anillo alifático (AR-1) y R^{10} y R^{11} forman un anillo alifático (AR-2) idéntico al anillo alifático (AR-1).

En referencia a la Fórmula (1a), el Y que forma un puente entre el anillo ciclopentadienilo y el anillo fluorenilo es un átomo de carbono. Los grupos sustituyentes R^{13} y R^{14} unidos a Y son preferiblemente ambos grupos arilos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono. Estos grupos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí, y pueden estar unidos entre sí para formar un anillo. Grupos arilo C6-20 ilustrativos incluyen los grupos de hidrocarburo insaturado cíclicos, grupos de hidrocarburo saturados sustituidos con grupos de hidrocarburo insaturado cíclicos, y grupos de hidrocarburo insaturado cíclicos que contienen heteroátomos anteriormente mencionados. R^{13} y R^{14} pueden ser iguales o diferentes entre sí, y pueden estar unidos entre sí para formar un anillo.

Los ejemplos preferidos de este tipo de grupos sustituyentes incluyen grupos fluorenilideno, 10-hidroantracencilideno y dibenzocicloheptadienilideno.

5 En la Fórmula (1a), M denota un metal de transición del Grupo 4 tal como Ti, Zr o Hf; Q denota un átomo de halógeno, un grupo de hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse mediante un par solitario de electrones y cuando hay más de uno pueden ser iguales o diferentes; y j es un número entero de 1 a 4. Cuando j es 2 o superior, la pluralidad de Q pueden ser iguales o diferentes. Los halógenos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los ejemplos de grupos de hidrocarburo se han descrito anteriormente. Los ligandos aniónicos ilustrativos incluyen grupos alcoxi tales como grupos metoxi, terc-butoxi y fenoxi; grupos carboxilato tales como grupos acetato y benzoato; y grupos sulfonato tales como los grupos mesilato y tosilato. Los ligandos neutros capaces de coordinarse mediante un par solitario de electrones incluyen compuestos de organofósforo tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina; y éteres tales como tetrahidrofurano, dietil éter, dioxano y 1,2-dimetoxietano. En una realización preferida, al menos un Q es un átomo de halógeno o un grupo alquilo.

15 Los ejemplos de compuesto de metal de transición (1a) incluyen, pero sin limitación, dicloruro de isopropilideno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(fluorenil) zirconio, dicloruro de isopropilideno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (octametiloctahidrurodibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (fluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetileno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (3,6-di-terc-butilfluorenil)zirconio y dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (octametiloctahidrurodibenzofluorenil)zirconio.

25 Los catalizadores que se utilizan de manera adecuada en la producción de los copolímeros de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) contienen, junto con el compuesto de metal de transición (1a) anteriormente descrito, al menos un compuesto seleccionado de (2a) compuestos organometálicos, (2b) oxicompuestos de organoaluminio y (2c) compuestos capaces de reaccionar con el compuesto de metal de transición (1a) para formar un par iónico. Estos compuestos (2a), (2b) y (2c) no están especialmente limitados. Los compuestos preferidos incluyen los descritos en los documentos WO 2004/087775 y WO 01/27124. Los compuestos ilustrativos se han descrito más adelante.

Los compuestos organometálicos a utilizar en la invención incluyen compuestos orgánicos de metales que pertenecen a los Grupos 1, 2, 12 y 13 de la siguiente forma.

30 (2a-1) Compuestos de organoaluminio representados por:



35 en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí, y son cada uno un grupo de hidrocarburo de 1 a 15, y preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ y $m + n + p + q = 3$. Los ejemplos específicos de este tipo de compuestos incluyen los hidruros de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y diisobutilaluminio.

(2a-2) Complejos de alquilo con metales del Grupo 1 y aluminio, representados por:



40 en la que M^2 es Li, Na o K, y R^a es un grupo de hidrocarburo de 1 a 15, y preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de ese tipo de compuestos incluyen $LiAl(C_2H_5)_4$ y $LiAl(C_7H_{15})_4$.

(2a-3) Compuestos de dialquilo con metales del Grupo 2 r 12 metal, representados por:



45 en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno es un grupo de hidrocarburo de 1 a 15, y preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, y M^3 es Mg, Zn o Cd.

De los anteriores compuestos organometálicos (2a), se prefieren los compuestos de organoaluminio. Los compuestos organometálicos (2a) se pueden usar de forma unitaria, o usarse en una combinación de dos o más tipos.

Los oxicompuestos de organoaluminio (2b) pueden ser aluminóxanos convencionales u oxicompuestos de organoaluminio insolubles en benceno, tal como se describe en el documento JP-A-H02-78687.

50 Por ejemplo, los aluminóxanos convencionales se pueden preparar mediante los siguientes procedimientos, y se obtienen de forma habitual como disolución en un disolvente de hidrocarburo.

(1) Un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio se añade a un medio de suspensión de

hidrocarburo de un compuesto que contiene agua adsorbida o una sal que contiene agua de cristalización (tal como clorhidrato de magnesio, sulfato de cobre hidratado, sulfato de aluminio hidratado, sulfato de níquel hidratado, o cloruro de cerio hidratado), para que el compuesto de organoaluminio reaccione con el agua adsorbida o el agua de cristalización.

5 (2) Se deja actuar directamente agua, hielo o vapor sobre un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio en un medio tal como benceno, tolueno, dietil éter o tetrahidrofurano.

(3) Se hace reaccionar un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio con un compuesto de organoestaño tal como óxido de dimetil estaño u óxido de dibutilestaño en un medio tal como decano, benceno o tolueno.

10 El aluminóxano puede contener pequeñas cantidades de componentes organometálicos. Tras eliminar por destilación el disolvente y el compuesto de organoaluminio sin reaccionar de la disolución recuperada de aluminóxano, el residuo se puede volver a disolver en un disolvente o suspenderse en un mal disolvente de aluminóxano. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio utilizados para preparar los aluminóxanos incluyen los compuestos de organoaluminio anteriormente mencionados como los compuestos de organoaluminio (2a-1). De
15 estos compuestos, se prefieren los trialquilaluminios y los tricicloalquilaluminios, y se prefiere especialmente el trimetilaluminio. Los compuestos de organoaluminio se pueden usar de forma unitaria, o usarse en una combinación de dos o más tipos.

Los oxicompuestos de organoaluminio insolubles en benceno contienen de forma deseable componentes de Al que se disolverán en benceno a 60 °C. en una cantidad de 10% o menos, preferiblemente 5% o menos, y
20 de estos compuestos, se prefieren los trialquilaluminios y los tricicloalquilaluminios, y se prefiere especialmente el trimetilaluminio. Los compuestos de organoaluminio se pueden usar de forma unitaria, o usarse en una combinación de dos o más tipos.

Los compuestos (2c) capaces de reaccionar con el compuesto de metal de transición (1a) para formar una par de iones incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano como los descritos en los documentos JP-A-H01-501950, JP-A-H01-502036, JP-A-H03-179005, JP-A-H03-179006,
25 JP-A-H03-207703, JP-A-H03-207704 y U.S. Pat. N° 5.321.106. Además, se pueden utilizar también heteropolímeros e isopolímeros. Los compuestos (2c) se pueden usar de forma unitaria, o usarse en una combinación de dos o más tipos.

30 En la producción del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A), se consigue una polimerización particularmente elevada cuando el catalizador contiene el compuesto de metal de transición (1a) y el oxicompuesto de organoaluminio (2b) tal como metilaluminóxano.

El catalizador de polimerización para la producción del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) puede contener un portador o componente cocatalizador según sea necesario.

35 Dichos catalizadores se pueden preparar mezclando los componentes directamente, o después de que los componentes queden soportados sobre los portadores. Alternativamente, los componentes del catalizador se pueden añadir al sistema de polimerización de forma simultánea o sucesiva.

En una realización preferida, el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) se produce copolimerizando propileno y a α -olefina C2-20 (excepto propileno) que es particularmente preferiblemente buteno, y
40 opcionalmente pequeñas cantidades de otras olefinas en presencia del catalizador anteriormente mencionado. En la copolimerización, los monómeros se pueden utilizar en cantidades tales que se consiga la relación deseada de unidades estructurales en el copolímero propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) a obtener. En detalle, los monómeros se utilizan deseablemente en una relación molar de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) de 50/50 a 95/5, preferiblemente 60/40 a 93/7, y más preferiblemente 70/30 a 90/10.

Las condiciones de copolimerización no están especialmente limitadas. Por ejemplo, la temperatura de
45 polimerización puede estar habitualmente en el intervalo de -50 a +200 °C, preferiblemente 0 a 170 °C, y la presión de polimerización puede en general estar comprendida entre presión atmosférica y 10 MPaG, preferiblemente entre presión atmosférica y 5 MPaG. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo por lotes, de forma semicontinua o de forma continua. En una realización, la polimerización se puede realizar en dos o más etapas en diferentes condiciones de reacción. El peso molecular del copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) se puede controlar por la presencia de hidrógeno en el sistema de polimerización o cambiando la
50 temperatura de polimerización. El peso molecular también se puede controlar ajustando la cantidad del compuesto (2a), (2b) o (2c) en el catalizador. Cuando se utiliza hidrógeno, la cantidad del mismo se encuentra comprendida de manera adecuada en el intervalo de 0,001 a 100 NL por 1 kg de los monómeros.

<Copolímeros de Etileno/C3-20 α -Olefina (B)>

Los copolímeros de etileno/ α -olefina C3-20s (B) pueden ser copolímeros convencionales siempre que cumplan con el requisito de punto de fusión (T_m) (1) descrito más adelante. Preferiblemente, los copolímeros además cumplen el requisito (2) descrito más adelante. Más preferiblemente, los copolímeros cumplen el requisito (3) descrito más adelante además del requisito (1) o los requisitos (1) y (2). En una realización óptima, los copolímeros cumplen todos los requisitos (1) a (4) descritos más adelante.

(1) Los copolímeros tienen un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o no muestran un punto de fusión máximo en la DSC. En una realización preferida, el punto de fusión (T_m) está en el intervalo de 40 a 85 °C, más preferiblemente 45 a 85 °C, y aún más preferiblemente 50 a 80 °C.

(2) Los copolímeros contienen unidades estructurales derivadas del etileno en una cantidad de 50 a 95 % en moles, preferiblemente 60 a 90 % en moles, y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C3-20 en una cantidad de 5 a 50 % en moles, preferiblemente 10 a 40 % en moles. Este contenido garantiza que las bolsas de fusión que se pueden obtener no quedarán sin fundir en los productos finales y que la pegajosidad no aparecerá en la proximidad de la temperatura ambiente, y que se reducen problemas tales como el bloqueo de las bolsas fundidas.

El copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) puede contener unidades estructurales derivadas del etileno y unidades estructurales derivadas de la pluralidad de α -olefinas C3-20. Las α -olefinas C3-20 incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 4-metil-1-penteno. Las unidades estructurales preferidas derivadas de la α -olefina C3-20 son propileno y 1-buteno, y particularmente preferiblemente 1-buteno.

(3) Los copolímeros tienen una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,8, y más preferiblemente 1,7 a 2,5 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC). La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en este intervalo garantiza la reducción del bloqueo producido debido a componentes de bajo peso molecular o a componentes de alto peso molecular sin fundir.

(4) La viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida a 135 °C en decalina está en el intervalo de 0,1 a 12 dl/g, preferiblemente 0,2 a 10 dl/g, y más preferiblemente 0,3 a 5 dl/g.

El copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) tiene habitualmente un índice de fusión MFR (ASTM D1238, 190 °C, carga de 2,16 kg) en el intervalo de 0,1 a 70 g/10 min, y preferiblemente 0,2 a 35 g/10 min.

Los copolímeros de etileno/ α -olefina C3-20 (B) pueden ser copolímeros aleatorios o copolímeros en bloque. En la invención, los copolímeros de etileno/ α -olefina C3-20 (B) son preferiblemente copolímeros aleatorios.

Los copolímeros de etileno/ α -olefina C3-20 (B) se pueden producir por procedimientos conocidos utilizando catalizadores sólidos convencionales de titanio (catalizador de Ziegler) o componentes catalizadores de compuestos de metalloceno.

[Composiciones de resina]

Las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención contienen el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) en una relación en peso (A)/(B) de 99/1 a 1/99, y preferiblemente 90/10 a 10/90. Las composiciones de resina se pueden utilizar de manera adecuada en películas y bolsas fundidas formadas a partir de las películas, como se describirá más adelante.

Para la producción de películas que son especialmente adecuadas para las bolsas fundidas, la composición de resina contiene el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) en una relación en peso (A)/(B) de 99/1 a 1/99, y preferiblemente 90/10 a 10/90.

De acuerdo con una realización preferida, la composición de resina puede originar bolsas fundidas que tienen una rigidez excelente y mayor capacidad de uso si la composición contiene el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) en una relación en peso (A)/(B) de 90/10 a 51/49.

De acuerdo con otra realización preferida, la composición de resina puede originar bolsas fundidas que tienen excelentes propiedades de fusión (estado fundido) a temperaturas bajas si la composición contiene el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) en una relación en peso (A)/(B) de 50/50 a 10/90.

El copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) que se contiene en una cantidad no inferior al 1% en peso de la composición de resina proporciona rigidez a las películas obtenidas a partir de la composición de resina.

5 El uso del copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) en la composición de resina proporciona ventajas en que la composición tiene un punto de fusión (T_m) inferior y una buena flexibilidad.

La composición de resinas de la invención puede contener aditivos según sea necesario, tales como antioxidantes, lubricantes, termoestabilizantes, absorbentes de UV, agentes antibloqueo, agentes deslizantes y agentes antiestáticos. La cantidad de estos aditivos puede estar en el intervalo de 0,001 a 10 partes en peso, y preferiblemente 0,005 a 5 partes en peso basada en 100 partes en peso de los copolímeros (A) y (B) combinados.

10 Se pueden adoptar procedimientos conocidos para producir la composición de resinas que contiene el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) y el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B). Por ejemplo, los componentes se pueden mezclar entre sí con un aparato mezclador como una mezcladora de doble pistón, una mezcladora de cinta, o una mezcladora Henschel y/o se pueden amasar entre sí mediante un dispositivo de amasado como un extrusor, un rodillo mezclador, un mezclador Banbury o una amasadora. La composición de resina obtenida con el mezclado se puede aglomerar o granular con un extrusor, o se puede conformar directamente en una película o lámina como una capa de composición de resina.

[Películas]

20 Las películas de acuerdo con la invención se forman a partir de la composición de resinas como se ha descrito anteriormente. Las películas se funden de manera uniforme a temperaturas inferiores a las temperaturas de la operación de fusión durante la fabricación del producto, y tienen una estabilidad durante el almacenamiento y propiedades mecánicas excelentes. Las películas resultan particularmente adecuadas para la producción de bolsas fundidas.

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, las películas de la invención pueden utilizarse de forma adecuada en aplicaciones que necesiten resistencia al impacto.

25 Las películas de la invención se pueden precintarse a baja temperatura para permitir la producción de bolsas fundidas sin deteriorar las propiedades de las películas.

El espesor de las películas no está particularmente limitado y se puede determinar dependiendo de las aplicaciones. Sin embargo, el espesor se encuentra por lo general en el intervalo de 5 a 500 μm , preferiblemente de 10 a 300 μm , y más preferiblemente de 15 a 200 μm .

30 Las composiciones de resina de la invención se pueden conformar a cualquier forma sin limitación. En una realización deseada, las composiciones se conforman en películas o láminas (a partir de ahora en el presente documento, y de manera colectiva, películas) para la producción de las películas o de las bolsas fundidas de acuerdo con la invención.

35 Las películas de las composiciones de resina incluyen películas no estiradas obtenidas a partir de las composiciones de resinas mediante un procedimiento tradicional con matrices en forma de T, o un procedimiento de extrusión con soplado de la película, así como películas bicapa o multicapa que tienen la película no estirada como capa superficial en una o ambas caras.

[Bolsas fundidas]

40 Las bolsas fundidas de la invención se producen a partir de las películas inventivas mediante procedimientos conocidos de formación de bolsas sin limitación. En un procedimiento ilustrativo, una película tubular fabricada mediante un procedimiento de extrusión con soplado de la película se recorta a la longitud deseada y una de las aberturas se precinta térmicamente.

45 Las bolsas fundidas de la invención se funden de manera uniforme a temperaturas inferiores a las temperaturas de operación durante la fabricación del producto y tienen una estabilidad durante el almacenamiento y propiedades mecánicas excelentes, y por ello encuentran uso como bolsas fundidas.

Como las bolsas fundidas de la invención se funden de manera uniforme a temperaturas inferiores a las temperaturas de operación durante la fabricación del producto, no quedan sin fundir en los productos finales.

Debido a la estabilidad durante el almacenamiento y propiedades mecánicas excelentes, las bolsas fundidas de la invención permiten conservar el contenido en buen estado.

50 El espesor de las bolsas fundidas es variable dependiendo del tamaño de la bolsa fundida o de la cantidad de elementos envasados en las bolsas. Por ejemplo, por lo general el espesor está comprendido en el intervalo de 5

a 500 μm , preferiblemente 10 a 300 μm , y más preferiblemente 15 a 200 μm .

[Envases]

5 Los envases de acuerdo con la invención incluyen contenido envasado en las bolsas fundidas de la invención. En el presente documento, los contenidos son materiales que se calientan y funden durante el uso, y sus ejemplos incluyen polímeros, composiciones de polímeros y composiciones de estos materiales con varias cargas. Los ejemplos específicos son materiales para marcas viales y elastómeros.

10 Los materiales típicos para marcas viales contienen componentes aglutinantes que son resinas pegajosas tales como resinas, resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos alicíclicos, resinas de hidrocarburos aromáticos, copolímeros vinil-aromáticos de bajo peso molecular, resinas de terpeno y productos modificados a partir de dichas resinas, y también contienen pigmentos, cargas inorgánicas y cuentas de vidrio. Las bolsas fundidas de la invención muestran muy buena compatibilidad con los elastómeros y los materiales para marcas viales anteriormente mencionados.

EJEMPLOS

15 La presente invención se describirá con más detalle basándose en los ejemplos proporcionados a continuación en el presente documento.

Las propiedades se midieron o se evaluaron con los siguientes procedimientos.

[Elementos de evaluación]

[Contenido en 1-buteno y etileno]

Este contenido se determinó mediante RMN ^{13}C .

20 [Distribución de pesos moleculares]

25 La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) se determina mediante GPC (cromatografía en gel con exclusión por tamaño) usando un cromatógrafo de exclusión por tamaño Alliance GPC-2000 fabricado por Waters. Las columnas de separación utilizadas fueron dos columnas TSKgel GNH6-HT y dos columnas TSKgel GNH6-HTL, cada una con un diámetro de 7,5 mm y una longitud de 300 mm. La temperatura de la columna fue de 140 $^{\circ}\text{C}$. La fase móvil fue o-diclorobenceno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que contenía un 0,025 % en peso de BHT (Takeda Chemical Industries, Ltd.) como antioxidante. La fase móvil se bombeó a un caudal de 1,0 ml/min. La concentración de muestra fue de 15 mg/10 ml, y la cantidad de muestra inyectada fue de 500 μl . Se utilizó un refractómetro diferencial como detector. Para pesos moleculares comprendidos entre $M_w < 1000$ y $M_w > 4 \cdot 10^6$, se utilizaron patrones de poliestireno fabricados por Toso Corporation. Para pesos moleculares comprendidos entre $1000 \leq M_w \leq 4 \cdot 10^6$, se utilizaron patrones de poliestireno disponibles de Pressure Chemical Co. Aquí, M_w y M_n representan el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número, respectivamente.

30

[Punto de fusión]

35 El punto de fusión (T_m) del polímero se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En detalle, una muestra de polímero mantenida a 240 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos se enfrió hasta 30 $^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo a dicha temperatura durante 5 minutos, y a continuación se calentó con una velocidad de aumento de la temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El punto de fusión se calculó a partir del pico asignado a la fusión de un cristal pro incremento de la temperatura.

[Viscosidad intrínseca $[\eta]$]

La viscosidad intrínseca se midió a 135 $^{\circ}\text{C}$ en decalina y se expresó en dl/g.

40 [Índice de fluidez (MFR)]

El índice de fluidez (MFR) [g/10 min] de los copolímeros (A) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 230 $^{\circ}\text{C}$ y con una carga de 2,16 kg.

El índice de fluidez (MFR) [g/10 min] de los copolímeros (B) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190 $^{\circ}\text{C}$ y con una carga de 2,16 kg.

45 [Módulo de elasticidad de las películas [Vertical/Horizontal]]

El módulo de elasticidad de las películas [vertical (MPa)/horizontal (MPa)] se determinó de acuerdo con la norma ASTM D638.

[Resistencia al impacto de la película]

Una película de 100 mm*100 mm se ensayó con un equipo de pruebas de impacto específico para películas fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd. El martillo de impacto fue una esfera con un diámetro de 1 pulgada (2,54 cm) y la temperatura del ensayo fue de -10 °C. La fuerza de impacto se expresó en J/m.

5 [Capacidad de llenado de las bolsas fundidas]

Una película de 50 µm de espesor se conformó en una bolsa que tenía 50 cm de longitud y 30 cm de anchura. La bolsa se llenó con 2 kg de negro de humo, y la capacidad de llenado se evaluó con los siguientes criterios:

AA: la bolsa se sostenía de pie con la boca abierta

10 BB: la bolsa necesitó sujetarse con una mano para sostenerse con la boca abierta.

CC: la bolsa se doblaba y no permanecía con la boca abierta

[Estado de fusión de las bolsas fundidas]

15 Una película que pesaba 2 g se añadió a 100 g de un compuesto de caucho (Mitsui EPT X-4010 fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) y ambos se amasaron con un rodillo a 85 °C durante 5 minutos. Se examinó el producto amasado visualmente en busca de película sin fundir. El estado de fusión se evaluó según los siguientes criterios.

AA: no se observó película sin fundir

BB: prácticamente no se observó película sin fundir.

CC: se observó película sin fundir.

[Estabilidad durante el almacenamiento de las bolsas fundidas]

20 Una película se almacenó a 40 °C durante 6 meses y se evaluó su estabilidad durante el almacenamiento según los siguientes criterios.

AA: la película permaneció inalterada.

BB: la película permaneció prácticamente inalterada.

CC: la película se volvió quebradiza y se desintegró

25 A continuación se describirán ejemplos de preparación de catalizadores, ejemplos de producción de copolímeros y las propiedades de los copolímeros.

Ejemplo de preparación del catalizador 1

Síntesis de dicloruro de dimetilmetileno (3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil) (fluorenil) zirconio

1) Síntesis de 1-terc-butil-3-metilciclopentadieno

30 Bajo atmósfera de nitrógeno, una disolución de 43,7 g (0,45 mmol) de 3-metilciclopentenona en 150 ml de dietil éter seco se añadió gota a gota a una disolución obtenida añadiendo dietil éter seco (350 ml) a 450 ml (0,90 mol) de una disolución 2,0 mol/l de cloruro de terc-butilmagnesio/dietil éter. Durante la adición gota a gota, la temperatura se mantuvo a 0 °C mediante enfriamiento en hielo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 15 horas. A la disolución de reacción se añadió una disolución de 80,0 g (1,50 mol) de cloruro de amonio en 350 ml de agua gota a gota manteniendo la temperatura a 0 °C mediante enfriamiento en hielo. A la disolución resultante se añadió agua en un volumen de 2500 ml, y la mezcla se agitó. La fase orgánica se recogió y se lavó con agua. A continuación, se añadieron a la fase orgánica 82 ml de una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 10%, manteniendo la temperatura a 0 °C mediante enfriamiento en hielo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas. Se separó la fase orgánica de la reacción líquida resultante, a continuación se lavó con agua, una disolución saturada acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, agua y solución salina saturada, y se secó con sulfato de magnesio anhidro. El desecante se eliminó por filtración, y el disolvente se eliminó por destilación del filtrado, dando como resultado un líquido. El líquido se destiló a presión reducida (45-47 °C/10 mm Hg) para dar 14,6 g de un líquido amarillo claro. Los datos analíticos se indican a continuación.

45 RMN ¹H (270 MHz, en CDCl₃, patrón de TMS) δ 6,31 + 6,13 + 5,94 + 5,87 (s+s+t+d, 2H), 3,04 + 2,95 (s+s, 2H), 2,17 + 2,09 (s+s, 3H), 1,27 (d, 9H).

2) Síntesis de 3-terc-butil-1,6,6-trimetilfulveno

5 Bajo atmósfera de nitrógeno, 55,2 g (950,4 mmol) de acetona seca se añadieron gota a gota a una disolución de 13,0 g (95,6 mmol) de 1-terc-butil-3-metilciclopentadieno en 130 ml de metanol seco, y posteriormente se añadieron 68,0 g de pirrolidina (956,1 mmol) gota a gota a lo anterior. Durante la adición gota a gota, la temperatura se mantuvo a 0 °C mediante enfriamiento en hielo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 días. La reacción líquida resultante se diluyó con 400 ml de dietil éter, y se añadieron 400 ml de agua. Se separó la fase orgánica, y a continuación se lavó con una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N (150 ml * 4), agua (200 ml * 3) y solución salina saturada (150 ml), y se secó con sulfato de magnesio anhidro. El desecante se eliminó por filtración, y el disolvente se eliminó por destilación del filtrado, dando como resultado un líquido. El líquido se destiló a presión reducida (70-80 °C/0,1 mm Hg) para dar 10,5 g de un líquido amarillo. Los datos analíticos se indican a continuación.

10 RMN ¹H (270 MHz, en CDCl₃, patrón de TMS) δ 6,23 (s, 1H), 6,05 (d, 1H), 2,23 (s, 3H), 2,17 (d, 6H), 1,17 (s, 9H).

3) Síntesis de 2-(3-terc-butil-5-metil ciclopentadienil)-2-fluorenilpropano

15 Bajo atmósfera de nitrógeno, 40 ml (61,6 mmol) de una disolución de n-butil litio en hexano se añadió gota a gota a una disolución de 10,1 g (60,8 mmol) de fluoreno en 300 ml de THF con enfriamiento en hielo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas (dando como resultado una disolución de color marrón oscuro). La disolución se volvió a enfriar en hielo, y se añadió gota a gota a lo anterior una disolución de 11,7 g (66,5 mmol) de 3-terc-butil-1,6,6-trimetilfulveno en 300 ml de THF bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 14 horas. La disolución resultante de color marrón se enfrió en hielo, y se añadieron 200 ml de agua. La fase orgánica se extrajo con dietil éter, después se separó, y se secó con sulfato de magnesio. El desecante se eliminó por filtración, y el disolvente se eliminó por filtrado a presión reducida, dando como resultado un aceite de color naranja-marrón. El aceite se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (disolvente de desarrollo: hexano) para dar 3,8 g de un aceite amarillo. Los datos analíticos se indican a continuación.

25 RMN ¹H (270 MHz, en CDCl₃, patrón de TMS) δ 7,70 (d, 4H), 7,34-7,26 (m, 6H), 7,18-7,11 (m, 6H), 6,17 (s, 1H), 6,01 (s, 1H), 4,42 (s, 1H), 4,27 (s, 1H), 3,01 (s, 2H), 2,87 (s, 2H), 2,17 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 2,10 (s, 9H), 1,99 (s, 9H), 1,10 (s, 6H), 1,07 (s, 6H).

4) Síntesis de dicloruro de dimetilmileno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) fluorenilzirconio

30 Bajo atmósfera de nitrógeno, 5,0 ml (7,7 mmol) de una disolución de n-butil litio en hexano se añadieron gota a gota a una disolución de 1,14 g (3,3 mmol) de 2-(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)-2-fluorenilpropano en 25 ml de dietil éter con enfriamiento en hielo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 14 horas para dar una suspensión de color rosa. Se añadieron a esta suspensión 0,77 g (3,3 mmol) de tetracloruro de circonio. La mezcla se agitó a -78 °C durante varias horas y a temperatura ambiente durante 65 horas. La suspensión resultante de color marrón oscuro se filtró. El residuo se lavó con 10 ml de dietil éter, y el filtrado se extrajo con diclorometano para dar una disolución de color rojo. El disolvente se eliminó de la disolución bajo presión reducida para dar 0,53 g de un sólido de color naranja rojizo. Los datos analíticos se indican a continuación.

35 RMN ¹H (270 MHz, en CDCl₃, patrón de TMS) δ 8,11-8,02 (m, 3H), 7,82 (d, 1H), 7,56-7,45 (m, 2H), 7,23-7,17 (m, 2H), 6,08 (d, 1H), 5,72 (d, 1H), 2,59 (s, 3H), 2,41 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 1,08 (s, 9H).

FD-MS: m/z=500, 502, 504 (M⁺).

40 Ejemplo de producción 1:

PBR-1 (Preparación del copolímero de Propileno/1-Buteno (A) con catalizador de metaloceno)

45 Un reactor de polimerización de 2000 ml que se había purgado completamente con nitrógeno se cargó con 866 ml de hexano seco, 90 g de 1-buteno y 1,0 mmol de triisobutilaluminio a temperatura normal. La temperatura en el interior del reactor de polimerización se aumentó a 65 °C, y el reactor de polimerización se presurizó a 0,7 mPas con propileno. Posteriormente, se añadió al reactor de polimerización una disolución de tolueno en la que se habían puesto en contacto 0,002 mmol de dicloruro de dimetilmileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) fluorenilzirconio y 0,6 mmol en términos de metilaluminoxano de aluminio (fabricado por Tosoh Finechem Corporation). La polimerización se llevó a cabo durante 30 minutos manteniendo la temperatura interna a 65 °C, y la presión de propileno a 0,7 MPa, y se finalizó por adición de 20 ml de metanol. Se despresurizó el reactor de polimerización, y el polímero se precipitó añadiendo la disolución de polimerización a 2 l de metanol, y se secó a vacío a 130 °C durante 50 12 horas. El polímero así obtenido pesó 12,5 g y tuvo una viscosidad intrínseca [η] de 1,63 dl y una fracción en mm del 90%. El polímero también tuvo un contenido en buteno del 27,9 % en moles, un punto de fusión (T_m) de 74,7 °C, un MFR (230 °C, carga de 2,16 kg) de 7,0 g/10 min, y un Mw/Mn de 2,1.

Siendo M igual a 27,9 en la ecuación de los requisitos (5): $-2,6 M + 130 \leq T_m \leq -2,3 M + 155$, la ecuación

se convierte en $57,46 \leq T_m \leq 90,83$ El punto de fusión: 74,7 °C cumple esta relación.

La preparación de la muestra anterior se escaló, y se obtuvieron 10 kg de polímero. El polímero tuvo un contenido en buteno del 27,8 % en moles, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,63 dl/g, una fracción en mm del 90%, un punto de fusión (T_m) de 75 °C, un MFR (230 °C, carga de 2,16 kg) de 7,0 g/10 min, y un Mw/Mn de 2,1.

5 Ejemplo de producción 2:

PBR-2 (Preparación del copolímero de Propileno/1-Buteno (A) con catalizador de metaloceno)

10 La polimerización se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo de producción 1, excepto que las cantidades de hexeno y 1 buteno fueron 850 ml y 90 g, respectivamente, y que la temperatura en el interior del reactor de polimerización se cambió a 60 °C. El polímero obtenido pesó 19,5 g. El polímero tuvo un contenido en buteno del 16,9 mol % en moles, un punto de fusión (T_m) de 86,3 °C, un MFR (230 °C, carga de 2,16 kg) de 6,05 g/10 min, un Mw/Mn de 2,11, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,58 dl/g, y una fracción en mm del 91%.

Siendo M igual a 18,9 en la ecuación de los requisitos (5): $-2,6 M + 130 \leq T_m \leq -2,3 M + 155$, la ecuación se convierte en $80,86 \leq T_m \leq -111,53$ El punto de fusión: 86,3 °C cumple esta relación.

15 La preparación de la muestra anterior se escaló, y se obtuvieron 10 kg de polímero. El polímero tuvo un contenido en buteno del 16,8 mol % en moles, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,58 dl/g, una fracción en mm del 91%, un punto de fusión (T_m) de 86 °C, un MFR (230 °C, carga de 2,16 kg) de 6,1 g/10 min, y un Mw/Mn de 2,1.

Ejemplo de producción 3:

Copolímero de Etileno/1-Buteno (EBR-1) (B)

20 Un reactor de polimerización de 2000 ml que se había purgado completamente con nitrógeno se cargó con 890 ml de hexano seco, 65 g de 1-buteno y 0,2 mmol de triisobutilaluminio a temperatura normal. La temperatura en el interior del reactor de polimerización se aumentó a 90 °C, y se añadieron 150 N ml de hidrógeno. El reactor de polimerización se presurizó a 0,8 mPaG con etileno. La polimerización se llevó a cabo en presencia de 0,0005 mmol de dicloruro de [dimetil(t-butilamido) (tetrametil-[eta]-5-ciclopentadienil) silano]titanio y de 0,0025 mmol de tetra kispenta fluorofenil borato de trifenilcarbenio durante 15 minutos manteniendo al mismo tiempo la temperatura interna a 90 °C, y la presión de etileno a 0,8 MPaG. La polimerización finalizó por adición de 20 ml de metanol. Se despresurizó el reactor de polimerización, y el polímero se precipitó añadiendo la disolución de polimerización a 2 l de metanol, y se secó a vacío a 130 °C durante 12 horas. El polímero así obtenido pesó 69,5 g y tuvo una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,50 dl. El polímero también tuvo un contenido en buteno del 11,2 % en moles, un punto de fusión (T_m) de 67 °C, un MFR (190 °C, carga de 2,16 kg) de 3,6 g/10 min, y un Mw/Mn de 2,1.

30 La preparación de la muestra anterior se escaló, y se obtuvieron 10 kg de polímero. El polímero tuvo un contenido en buteno del 11,2 mol % en moles, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,50 dl/g, un punto de fusión (T_m) de 67 °C, un MFR (190 °C, carga de 2,16 kg) de 3,6 g/10 min, y un Mw/Mn de 2,1.

Ejemplo de producción 4:

Copolímero de Etileno/1-Buteno (EBR-2)

35 Un reactor de polimerización de 2000 ml que se había purgado completamente con nitrógeno se cargó con 950 ml de hexano seco, 32 g de 1-buteno y 0,2 mmol de triisobutilaluminio a temperatura normal. La temperatura en el interior del reactor de polimerización se aumentó a 90 °C, y se añadieron 150 N ml de hidrógeno. El reactor de polimerización se presurizó a 0,8 mPaG con etileno. La polimerización se llevó a cabo en presencia de 0,0005 mmol de dicloruro de [dimetil(t-butilamido) (tetrametil-[eta]-5-ciclopentadienil) silano]titanio y de 0,0025 mmol de tetrakis(pentafluorofenil) borato de trifenilcarbenio durante 15 minutos manteniendo al mismo tiempo la temperatura interna a 90 °C, y la presión de etileno a 0,8 MPaG. La polimerización finalizó por adición de 20 ml de metanol. Se despresurizó el reactor de polimerización, y el polímero se precipitó añadiendo la disolución de polimerización a 2 l de metanol, y se secó a vacío a 130 °C durante 12 horas. El polímero así obtenido pesó 75,3 g. El polímero tuvo un contenido en buteno del 5,2 mol % en moles, un punto de fusión (T_m) de 97 °C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,6 dl/g, y un Mw/Mn de 2,0.

45

[Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)]

EVOLUE SP2520 (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd., MFR=1,5 g/10 min (190 °C, 2,16 kg), T_m =121 °C) se utilizó como un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

[Copolímero de Etileno Acetato de vinilo (EVA)]

50 EVAFLEX EV460 (fabricado por DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD., MFR=2,5 g/10 min (190

°C, 2,16 kg), Tm=84 °C) se utilizó como un copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA).

[Polibutadieno]

Se utilizó polibutadieno RB830 (fabricado por JSR Corporation, MFR=3 g/10 min (150 °C, 2,16 kg), Tm=105 °C)

5 [Copolímero de Etileno/Octeno (EOR)]

TAFMER H-430 (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., punto de fusión: 66 °C, Mw/Mn: 2,1, MFR (190 °C, 2,16 kg): 4 g/10 min) se utilizó como copolímero de etileno/octeno.

[Copolímero de propileno/1-Buteno (PBR-3)]

10 TAFMER XR110 (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., punto de fusión: 110 °C, Mw/Mn: 4,2, MFR (230 °C, 2,16 kg): 6 g/10 min) se utilizó como copolímero de propileno/1-buteno (PBR-3).

Ejemplo 1

15 Una mezcla que consistía en 30 partes en peso de copolímero de propileno/1-buteno (PBR-1) del Ejemplo de producción 1 y 70 partes en peso de copolímero de etileno/1-buteno (EBR-1) (B) se conformaron en una película monocapa con un espesor de 150 µm mediante un procedimiento de extrusión con soplado en fundido con las siguientes condiciones de conformación y extrusión. Se evaluaron las propiedades de la película y la bolsa obtenidas a partir del anterior (producido como se ha descrito anteriormente en el presente documento). Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Condiciones de extrusión con soplado en fundido

20 Equipo de extrusión con soplado en fundido: extrusora (100 mm de diámetro) fabricada por Modern Machinery

Husillo: L/D=28

Relación de compresión: 2,0

Diámetro de la matriz: 200 mm

Anchura del labio: 1,5 mm

25 Temperaturas preconfiguradas en la extrusora: cilindro 150 °C, matriz 135 °C.

Relación de hinchado: 1,5

Velocidad de captación: 10 m/min

[Condiciones de extrusión]

Presión de la resina, P: 150 kg/cm³ [150 kPa]

30 Salida de resina: 100 kg/h

Temperatura de la resina, T: 140 °C,

Ejemplos 2 a 5

35 Los materiales se mezclaron en seco con las cantidades indicadas en la Tabla 2 para dar las composiciones de resina, y las composiciones se conformaron en películas monocapa con un espesor de 150 µm en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Se evaluaron las propiedades de las películas y bolsas obtenidas a partir del anterior (producido como se ha descrito anteriormente en el presente documento) de forma análoga al Ejemplo 1. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos 1 a 7.

40 Los materiales se mezclaron en seco con las cantidades indicadas en la Tabla 3 para dar las composiciones de resina, y las composiciones se conformaron en películas monocapa con un espesor de 150 µm en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Se evaluaron las propiedades de las películas y bolsas obtenidas a partir del anterior (producido como se ha descrito anteriormente en el presente documento) de forma análoga al Ejemplo 1. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

SF-2062

[Tabla 2]

(Tabla 2)]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
PBR-1	30	50	70	-	50
PBR-2	-	-	-	50	-
EBR-1	70	50	30	50	-
EOR	-	-	-	-	50
Propiedades de la película					
Espesor de la película	150	150	150	150	150
Punto de fusión	72	73	75	68	73
Módulo elástico (vertical/horizontal)	90/70	140/120	200/180	160/140	130/120
Impacto de la película	10	13	SR	20	15
Propiedades de la bolsa fundida					
Capacidad de llenado	BB	BB	AA	AA	BB
Estado de fusión	AA	AA	AA	BB	AA
Estabilidad en almacenamiento	AA	AA	AA	AA	AA

* SR: sin rotura (la película no se rompió en la evaluación)

[Tabla 3]
(Tabla 3)]

		Comp. del Ej. 1	Comp. del Ej. 2	Comp. del Ej. 3	Comp. del Ej. 4	Comp. del Ej. 5	Comp. del Ej. 6	Comp. del Ej. 7
Composición de la resina	PBR-1	% en peso	-	-	-	30	50	-
	PBR-2	% en peso	-	-	-	-	-	-
	PBR-3	% en peso	-	-	-	-	-	50
	EBR-1	% en peso	100	-	-	-	-	50
	EBR-2	% en peso	-	-	-	-	50	-
	LLDPE	% en peso	100	-	45	70	-	-
	EVA	% en peso	-	-	55	-	-	-
	Polibutadieno	% en peso	-	100	-	-	-	-
Propiedades de la película	Espesor de la película	µm	150	150	150	150	150	150
	Punto de fusión	°C	67	121	105	87	75	67
	Módulo elástico (vertical/horizontal)	MPa/MPa	30/30	180/180	130/150	150/150	190/170	130/120
	Impacto de la película	J/m	6	18	16	18	10	15
								13

Propiedades de la bolsa fundida	Capacidad de llenado	CC	AA	BB	BB	BB	BB	BB	AA
	Estado de fusión	AA	CC	AA	CC	CC	CC	CC	CC
	Estabilidad en almacenamiento	AA	AA	CC	AA	AA	AA	AA	AA

REIVINDICACIONES

1. Una bolsa fundida que está formada usando una composición de resina, comprendiendo la composición de resina:
- 5 un copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, y
- un copolímero de etileno / α -olefina C3-20 (B) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, estando la relación en peso de dichos copolímeros (A)/(B) en el intervalo of 99/1 a 1/99.
- 10 2. La bolsa fundida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) contiene:
- (2) unidades estructurales derivadas del propileno en una cantidad de 51 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C2-20 en una cantidad de 5 a 49 % en moles, y
- el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) contiene:
- 15 (2) unidades estructurales derivadas del etileno en una cantidad de 50 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C3-20 en una cantidad de 5 a 50 % en moles.
3. La bolsa fundida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) tiene:
- 20 (3) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).
4. La bolsa fundida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) es el copolímero de propileno/1-buteno.
5. La bolsa fundida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) tiene:
- 25 (3) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).
6. La bolsa fundida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) es un copolímero de etileno/1-buteno
7. Un envase que incluye la bolsa fundida descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 8. Una composición de resina que comprende:
- un copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, y
- 35 un copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) que tiene (1) un punto de fusión (T_m) no superior a 90 °C medido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o que no muestra un punto de fusión máximo en la DSC, estando la relación en peso de dichos copolímeros (A)/(B) en el intervalo of 99/1 a 1/99.
9. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) contiene:
- 40 (2) unidades estructurales derivadas del propileno en una cantidad de 51 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C2-20 (excepto propileno) en una cantidad de 5 a 49 % en moles, y
- el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) contiene:
- (2) unidades estructurales derivadas del etileno en una cantidad de 50 a 95 % en moles y unidades estructurales derivadas de la α -olefina C3-20 en una cantidad de 5 a 50 % en moles.
- 45 10. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en la que el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) tiene:

(3) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

11. La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el copolímero de propileno/ α -olefina C2-20 (excepto propileno) (A) es un copolímero de propileno/1-buteno.

5 12. La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) tiene:

(3) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) no superior a 3,0 medida mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC).

10 13. La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en la que el copolímero de etileno/ α -olefina C3-20 (B) es un copolímero de etileno/1-buteno.

14. Una película que comprende la composición de resina descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13.