

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 369**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2009 E 09818376 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2334732**

54 Título: **Copolímero aleatorio con contenido aumentado de etileno**

30 Prioridad:

01.10.2008 US 286834

01.10.2008 US 286774

01.10.2008 US 286773

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

26.11.2013

73 Titular/es:

BRASKEM AMERICA, INC. (100.0%)

1735 Market Street

Philadelphia, PA 19103, US

72 Inventor/es:

RHEE, AARON SEUNG-JOON;

MCLOUGHLIN, KIMBERLY MILLER;

MAJEWSKI, RITA;

MIGONE, RUBEN A. y

KIM, SEHYUN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 431 369 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

Copolímero aleatorio con contenido aumentado de etileno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, al campo de las resinas de polipropileno. Más específicamente, la presente invención se refiere a un polímero que comprende homopolímero de polipropileno altamente cristalino y un copolímero aleatorio de etileno/propileno con alto contenido de etileno. La presente solicitud se refiere también a procedimientos de fabricación de las mismas, así como a composiciones nuevas, tales como, pero sin limitarse a, película de polipropileno orientado biaxialmente ("BOPP") que comprende el polímero de la invención.

Antecedentes de la invención

10 Uno de entre los miles de usos del polipropileno es la producción de una película de BOPP. El BOPP se usa para producir una película tanto transparente como opaca para numerosas aplicaciones de envasado. Para conseguir una amplia aceptación comercial para las aplicaciones de película de BOPP, sin embargo, una resina de polipropileno determinada debe proporcionar un estiramiento uniforme bajo las condiciones de procesamiento de BOPP típicas. Por supuesto, no todas las resinas de polipropileno exhiben un comportamiento favorable bajo los esfuerzos mecánicos y
15 térmicos del procedimiento de producción de BOPP. Una resina que tolera las condiciones de producción de BOPP es un homopolímero con alto contenido de solubles en xileno. Esta resina puede fraccionarse en tres componentes: un componente isotáctico, un componente de estereobloques y un componente atáctico.

20 El componente de estereobloques es cristalino y se funde a una temperatura considerablemente más baja que el componente isotáctico. El rendimiento del procesamiento de película de la resina, tal como se mide mediante un dispositivo T. M. Long de medición de tensión de estiramiento, se correlaciona con la cantidad y la calidad del componente de estereobloques. También se cree que el componente de estereobloques proporciona un ablandamiento que permite que se produzca un estiramiento en fase sólida bajo las tensiones de estiramiento prácticas observadas en una línea de procesamiento de BOPP.

25 En los homopolímeros con alto contenido de solubles en xileno, el componente de estereobloques se crea mediante la introducción de defectos que interrumpen la cristalización y proporcionan un componente de punto de fusión más bajo. Sin embargo, estos defectos ponen en peligro tanto la cantidad como la regularidad estereo de la fase isotáctica, reduciendo la resistencia de la película. Tradicionalmente, las concentraciones altas de defectos estereo conducen también a un alto contenido de solubles en xileno en el polímero, lo que estrecha considerablemente la ventana del procedimiento de fabricación de resina.

30 De esta manera, existe una necesidad percibida durante largo tiempo, pero no satisfecha en la técnica, de una resina de grado de BOPP que mantenga la capacidad de procesamiento del homopolímero con alto contenido de solubles en xileno, pero que exhiba características mejoradas cuando sea procesada en una película de BOPP.

Sumario de la invención

35 La presente invención proporciona un polímero de polipropileno adecuado para su uso en la producción de una película de BOPP. El polímero de la invención comprende homopolímero de polipropileno así como un copolímero aleatorio de etileno/propileno con un alto contenido de etileno. Preferentemente, el polímero de la invención comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% en peso del homopolímero. En realizaciones preferidas, el homopolímero tiene menos del 3% en peso de solubles en xileno y una cristalinidad de al menos el 55%. El polímero de la invención comprende además de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso del copolímero
40 aleatorio de etileno/propileno. El copolímero aleatorio de etileno/propileno contiene del 7,5% a aproximadamente el 15% en peso de etileno aleatorio.

45 La presente invención proporciona también un procedimiento de fabricación del polímero de la invención de la presente invención. Preferentemente, el procedimiento de la invención comprende la homopolimerización de propileno utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y uno o más donantes externos. El procedimiento de preparación del polímero de la invención comprende, además, la copolimerización de etileno y propileno.

Asimismo, la presente invención describe una película de BOPP que comprende la resina de la presente invención. La película puede ser translúcida, transparente u opaca.

50 En una realización, la invención es una composición de resina que comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% en peso de un homopolímero de polipropileno que tiene menos del 3% en peso de solubles en xileno y una cristalinidad de al menos el 55%. La composición de resina incluye además de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno que contiene del 7,5% a aproximadamente el 15% en peso de etileno.

En una sub-realización, el polímero comprende además al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por agentes nucleadores, antioxidantes, neutralizadores de ácidos, agentes de deslizamiento, agentes antiadherencia entre capas, agentes antiempañamiento, pigmentos y sus combinaciones.

5 En otra realización, la invención es una composición de resina que comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 85% de un homopolímero de polipropileno que tiene menos del 3% en peso de solubles en xileno y una cristalinidad de al menos el 55%. La resina incluye, además, de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno que contiene del 7,5% a aproximadamente el 15% en peso de etileno.

10 En una sub-realización, el polímero comprende además al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por agentes nucleadores, antioxidantes, neutralizadores de ácidos, agentes de deslizamiento, agentes antiadherencia entre capas, agentes antiempañamiento, pigmentos y sus combinaciones.

15 En otra realización, la invención incluye un procedimiento para preparar un polímero mezclado en reactor que comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% de un homopolímero de polipropileno y de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno. El copolímero aleatorio de etileno/propileno contiene del 7,5% de etileno a aproximadamente el 15% en peso de etileno.

El procedimiento comprende las etapas de polimerización de propileno con un sistema catalizador de Ziegler-Natta en al menos un reactor de bucle en fase líquida para producir dicho homopolímero; y copolimerización de propileno y etileno en al menos un reactor de fase gaseosa en presencia del homopolímero.

20 En una sub-realización de este procedimiento, el procedimiento comprende además componer dicho polímero mezclado en el reactor con uno o más aditivos. En otra sub-realización, el catalizador de Ziegler-Natta comprende titanio y al menos un donante externo.

25 En otra realización, la invención incluye un procedimiento para preparar un polímero mezclado en estado fundido que comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% de un homopolímero de polipropileno y de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno. El copolímero de etileno/propileno tiene del 7,5% a aproximadamente el 15% en peso de etileno.

En esta realización, el procedimiento comprende la polimerización de propileno con un sistema catalizador de Ziegler-Natta en al menos un reactor de bucle de fase líquida para producir el homopolímero; la copolimerización de propileno y etileno con un sistema catalizador de Ziegler-Natta en al menos un reactor de fase gaseosa para producir el copolímero de propileno etileno; y la mezcla en estado fundido del homopolímero y el copolímero.

30 En una sub-realización de este procedimiento, el procedimiento comprende además la mezcla en estado fundido de uno o más aditivos con dichos homopolímero y copolímero.

En una sub-realización adicional de este procedimiento, el catalizador de Ziegler-Natta comprende titanio y al menos un donante externo.

35 En otra realización, la invención proporciona una película de polipropileno orientado biaxialmente que comprende un polímero. El polímero comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% en peso de un homopolímero de polipropileno que tiene menos del 3% en peso de solubles en xileno y una cristalinidad de al menos el 55%. El polímero incluye, además, de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno que contiene del 7,5% a aproximadamente el 15% en peso de etileno.

40 En una realización adicional, la película orientada biaxialmente tiene una temperatura de procesamiento ideal de aproximadamente 164,4°C (328°F).

En otra realización, la película orientada biaxialmente tiene una turbidez de aproximadamente el 0,57%.

En todavía otra realización, la película orientada biaxialmente tiene un porcentaje de transmitancia mayor de aproximadamente el 90%.

En otra realización, la película orientada biaxialmente tiene una claridad de más de aproximadamente el 95%.

45 En una sub-realización adicional, el polímero que comprende la película orientada biaxialmente comprende además al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por agentes nucleadores, antioxidantes, neutralizadores de ácidos, agentes de deslizamiento, agentes antiadherencia entre capas, agentes antiempañamiento, pigmentos y sus combinaciones.

50 En otra realización de la invención, la película orientada biaxialmente puede ser transparente. En una realización adicional de la invención, la película orientada biaxialmente puede ser opaca.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa las ventanas de procesamiento para los polímeros C, "75/25" y FF029A.

Descripción detallada de la invención

5 El polímero según la presente invención es una mezcla de homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad y un copolímero aleatorio de etileno/propileno de alto contenido de etileno. La mezcla puede ser producida mediante mezcla en estado fundido o mediante un procedimiento en un reactor.

10 Al igual que la resina de grado película de BOPP con alto contenido de solubles en xileno, el polímero de la invención se fracciona en tres componentes; un componente isotáctico; un componente de estereobloques y un componente atáctico. A diferencia de un homopolímero con alto contenido de solubles en xileno, sin embargo, el componente isotáctico del polímero de la invención es más cristalino.

15 La fracción de estereobloques del polímero de la invención es asimismo cristalina, pero tiene una temperatura de fusión más baja que el componente de estereobloques de la resina de grado BOPP de alto contenido de solubles en xileno. La combinación de la mayor cristalinidad de la fracción isotáctica y la menor temperatura de fusión de la fracción de estereobloques del polímero de la invención en comparación con el homopolímero de grado BOPP estándar imparte propiedades físicas mejoradas a los productos que comprenden la resina, mientras simultáneamente se mantiene la procesabilidad de la resina. Los ejemplos de propiedades mejoradas en los productos que comprenden la resina incluyen, pero no se limitan a, un mayor módulo de tracción de la película.

20 Una característica adicional del polímero de la invención es la naturaleza aleatoria de la dispersión de etileno a lo largo del copolímero aleatorio. En general, el etileno en un copolímero aleatorio de la presente invención tiene una mayor tendencia a ser aleatorio que a ser no aleatorio. Por ejemplo, en una realización de un polímero de la presente invención en el que el etileno en el copolímero aleatorio es de aproximadamente el 8% en peso, el número de inserciones triples y dobles de etileno son cada una de aproximadamente el 17% en moles en el polímero de la invención. De esta manera, en la presente realización, las inserciones simples representan aproximadamente el 66% en moles de todo el etileno en el polímero de la invención. Sin desear vinculación con ninguna teoría particular, se cree que el alto porcentaje de inserciones individuales de etileno en el copolímero aleatorio de etileno/propileno contribuye a las propiedades únicas del polímero de la invención.

25 La patente US 5.460.884 de Kobylivker describe una composición que comprende un homopolímero y un copolímero de bloques aleatorio de etileno/propileno. La patente describe el copolímero de bloques aleatorio como comprendiendo el 3% de etileno aleatorio y aproximadamente el 9% de etileno en bloques, para un total de aproximadamente el 12% de contenido de etileno. Aunque estos valores parecen estar comprendidos en el intervalo descrito en la presente memoria, un análisis adicional de la divulgación de la patente 5.460.884, particularmente el espectro de RMN incluido como la Figura 1 de esa patente, muestra que el copolímero de bloques de etileno/propileno contiene casi el 20% de etileno y tiene más bloques, es decir, contiene más inserciones dobles y triples que aleatorias.

30 El polímero de la invención puede prepararse como una mezcla en reactor, en cuyo caso el copolímero se polimeriza en presencia del homopolímero. De manera alternativa, el homopolímero y el copolímero pueden producirse por separado y componerse (mezclados en estado fundido) después de la polimerización. El homopolímero así como el copolímero pueden producirse en uno o más reactores de fase gaseosa, líquida o de suspensión. Preferentemente, el homopolímero se prepara en uno o más reactores de bucle (líquido) y el copolímero se prepara en uno o más reactores de fase gaseosa. Cuando se usan más de un reactor para una polimerización determinada, el reactor adicional puede usarse en paralelo o en serie con el reactor anterior. Preferentemente, cuando se usan más de un reactor para una polimerización determinada, los reactores están en serie. Aunque los presentes solicitantes prefieren los reactores de bucle y de fase gaseosa para el procedimiento descrito, se cree que el uso de otros tipos de reactores para una etapa de polimerización determinada está dentro del alcance de la invención.

35 Preferentemente, el polímero de la invención comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% en peso de un homopolímero de polipropileno. En una realización, la mezcla comprende de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 90% de homopolímero de propileno. En otra realización, la mezcla comprende de aproximadamente el 80% a aproximadamente el 95% de homopolímero.

40 En realizaciones preferidas, el homopolímero de polipropileno tiene menos de aproximadamente el 3% en peso de solubles en xileno, medido según ASTM 5492. En otra realización, los solubles en xileno son menos de aproximadamente el 2%. En otra realización alternativa, los solubles en xileno son menos de aproximadamente el 1%.

45 Preferentemente, el homopolímero tiene una cristalinidad de al menos aproximadamente el 55%, medida mediante calorimetría de exploración diferencial ("DSC"). Incluso más preferentemente, el homopolímero tiene una cristalinidad de al menos aproximadamente el 57%. Más preferentemente, el homopolímero tiene una cristalinidad de al menos aproximadamente el 59% mediante DSC. Los valores de DSC se basan en un calor de fusión total de 165 Julios/gramo

para polipropileno 100% cristalino según B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Volumen 3, Crystal Melting, Academic Press, Nueva York, 1980, pág. 63.

5 El homopolímero de la invención está caracterizado además por una temperatura de fusión de más de aproximadamente 155°C. Más preferentemente, el homopolímero tiene una temperatura de fusión de más de aproximadamente 160°C. Incluso más preferentemente, el homopolímero tiene una temperatura de fusión de más de aproximadamente 162°C. Más preferentemente, el homopolímero tiene una temperatura de fusión de más de aproximadamente 164°C.

10 La isotacticidad de pentadas de la fracción insoluble en xileno del homopolímero, tal como se mide mediante RMN de ¹³C, es mayor que al menos aproximadamente el 95%. Más preferentemente, la isotacticidad de pentadas es superior a aproximadamente el 96%. Incluso más preferentemente, la isotacticidad de pentadas de la fracción insoluble en xileno es superior a aproximadamente el 97%.

15 El polímero de la invención comprende además de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno de alto contenido de etileno. En una realización, el polímero de la invención comprende de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 25% de copolímero. En otra realización, el polímero de la invención comprende de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 20% de copolímero.

20 En ciertas realizaciones, el copolímero puede contener el 7,5% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 8% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 9% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 10% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 11% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 12% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 13% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 14% de etileno. En otra realización, el copolímero puede contener aproximadamente el 15% de etileno.

25 El polímero de la invención puede ser producido con un índice de fusión (MFR) con cualquier valor en el intervalo de aproximadamente 0,2 g/10 minutos a aproximadamente 100 g/10 minutos. En realizaciones preferentes, el polímero de la invención tiene preferentemente un MFR menor de aproximadamente 5 g/10 minutos, pero mayor de aproximadamente 1 g/10 minutos. Más preferentemente, el MFR del polímero de la invención es menor de aproximadamente 4 g/10 minutos pero mayor de aproximadamente 1 g/10 minutos. Sin embargo, el MFR del polímero de la invención puede ser menor de aproximadamente 3 g/10 minutos pero mayor de aproximadamente 1g/10 minutos.

30 Para películas orientadas biaxialmente ("BOPP"), el índice de fusión del polímero de la invención es, preferentemente, de aproximadamente 2 g/10 minutos a aproximadamente 4 g/10 minutos. En otra aplicación de la película, el índice de fusión puede ser de aproximadamente 4 g/10 minutos a aproximadamente 6 g/10 minutos. En todavía otra aplicación de la película, el índice de fusión puede ser de aproximadamente 6 g/10 minutos a aproximadamente 12 g/10 minutos. Para el moldeo por inyección o hilado de fibras, el índice de fusión del polímero es preferentemente de aproximadamente 12 g/10 minutos a aproximadamente 100 g/10 minutos.

35 El MFR del polímero de la invención puede ser controlado mediante la adición a, o eliminación de hidrógeno de un procedimiento de polimerización determinado. De manera alternativa, o en conjunción con el control del MFR mediante hidrógeno, el MFR deseado puede conseguirse mediante una reología controlada (reducción de viscosidad) mediante la adición de una cantidad apropiada de un peróxido adecuado.

40 Los solubles en xileno globales para el polímero de la invención son preferentemente menos de aproximadamente el 4% en peso. Más preferentemente, los solubles en xileno del polímero de la invención son menos de aproximadamente el 3% en peso. Incluso más preferentemente, los solubles en xileno son menos de aproximadamente el 2% en peso.

45 En ciertas realizaciones, el contenido total de etileno del polímero de la invención es de aproximadamente el 1,5% en peso. En otras realizaciones, el contenido de etileno del polímero de la invención es de aproximadamente el 1,2% en peso. En todavía otras realizaciones, el contenido de etileno del polímero de la invención es de aproximadamente el 0,9% en peso. En otra realización, el contenido de etileno del polímero de la invención es de aproximadamente el 0,6 a aproximadamente el 0,7% en peso.

50 La cristalinidad global del polímero de la invención, tal como se mide mediante DSC, según el procedimiento indicado anteriormente en la presente memoria, es mayor que al menos aproximadamente el 50%. Más preferentemente, sin embargo, la cristalinidad es mayor que al menos aproximadamente el 55%. En otra realización, la cristalinidad es mayor que al menos aproximadamente el 58%. En todavía otra realización, la cristalinidad es mayor que al menos aproximadamente el 59%.

El polímero de la invención se funde a una temperatura superior a aproximadamente 155°C. Más preferentemente, el polímero de la invención tiene una temperatura de fusión superior a aproximadamente 160°C. Incluso más preferentemente, el polímero de la invención tiene una temperatura de fusión superior a aproximadamente 162°C. Más

preferentemente, el polímero de la invención tiene una temperatura de fusión superior a aproximadamente 164°C.

La isotacticidad de pentadas, tal como se mide mediante RMN de ^{13}C , de la fracción insoluble en xileno del polímero de la invención es, preferentemente, mayor de aproximadamente el 94%. Incluso más preferentemente, la isotacticidad de pentadas es mayor de aproximadamente el 95%.

5 El polímero de la invención puede comprender además uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo constituido por agentes clarificantes, agentes nucleadores, eliminadores de ácidos (o neutralizadores), antioxidantes, agentes de deslizamiento o de desmoldeo, agentes antiestáticos, agentes antiadherencia entre capas, agentes antiempañamiento, pigmentos y peróxido. Estos aditivos se introducen típicamente al polímero de la invención durante una etapa de extrusión/procesamiento tanto para los materiales mezclados en reactor como para los materiales mezclados en estado fundido. Está dentro de la capacidad de la persona con conocimientos en la materia la determinación de la cantidad apropiada de un aditivo determinado a añadir al polímero de la invención.

El polímero de la invención puede prepararse mediante una mezcla en reactor o mediante una mezcla en estado fundido. Preferentemente, el polímero de la invención se produce mediante una mezcla en reactor.

15 En un procedimiento de mezclado en reactor o mezclado en estado fundido, el homopolímero es producido, preferentemente en uno o más reactores de bucle en fase líquida. Sin embargo, el homopolímero puede prepararse en uno o más reactores de tipo suspensión acuosa o en uno o más reactores de fase gaseosa. Cuando se usan más de un reactor, preferentemente, los reactores están en serie. En todos los casos, el homopolímero se produce usando un sistema catalizador de Ziegler-Natta (ZN) que comprende titanio y un donante de electrones externo. Preferentemente, el reactor o reactores de homopolimerización se mantienen a entre aproximadamente 65°C y aproximadamente 80°C durante la homopolimerización, más preferentemente, a aproximadamente 70°C.

20 Para la preparación de un polímero de la invención mezclado en reactor, el homopolímero producido en el uno o más reactores en fase líquida, junto con el catalizador activo a partir de la homopolimerización, es pasado a un reactor de fase gaseosa.

25 En el reactor de fase gaseosa, se suministran etileno y propileno al reactor para producir y mantener una atmósfera en la que el etileno está presente desde aproximadamente el 2 a aproximadamente el 6% en moles en base al número total de moles de monómero de propileno y etileno presente. Preferentemente, el contenido de etileno del reactor de fase gaseosa se mantiene entre aproximadamente el 3 y aproximadamente el 4% en moles en base al número total de moles de monómero de propileno y etileno presente. Más preferentemente, el contenido de etileno del primer reactor de fase gaseosa se mantiene en aproximadamente el 3,5% en base al número total de moles de monómero de propileno y etileno presente. El reactor se hace funcionar a entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 100°C. Se introduce hidrógeno en el reactor, de manera que la relación molar de hidrógeno a etileno se controle para obtener el índice de fusión deseado.

35 Después de la copolimerización, la mezcla de polímeros resultante puede ser pasada a un segundo reactor de fase gaseosa para una segunda copolimerización. En el segundo reactor de fase gaseosa, si se usa, se suministran etileno y propileno en el reactor para producir y mantener una atmósfera en la que el etileno está presente entre aproximadamente el 2 y aproximadamente el 6% en moles en base al número total de moles de monómero de propileno y etileno presente. Preferentemente, el contenido de etileno del reactor de fase gaseosa se mantiene entre aproximadamente el 3 y aproximadamente el 4% en moles en base al número total de moles de monómero de propileno y etileno presente y el reactor se hace funcionar a entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 100°C. El hidrógeno es introducido en el reactor de manera que la relación molar de hidrógeno a etileno es controlada para obtener el índice de fusión deseado.

40 En el procedimiento en reactor descrito anteriormente, las reacciones de homopolimerización y copolimerización se enseñan como realizadas en una serie de reactores. Sin embargo, está dentro del alcance de la presente invención que la homopolimerización se lleve a cabo en un reactor, seguido por una copolimerización que tiene lugar en un segundo reactor, de manera que sólo se usan dos reactores para todo el procedimiento.

45 Una vez concluida la polimerización, el polímero de la invención se aísla de la mezcla de reacción para un procesamiento adicional. Específicamente, y tal como se ha indicado anteriormente, pueden añadirse uno o más de entre una serie de aditivos al polímero de la invención en una etapa de composición. Después de la composición, el polímero de la invención es granulado y procesado en un producto final, tal como una película de BOPP.

50 Para la preparación de un polímero de la invención mezclado en estado fundido, el homopolímero producido según el procedimiento indicado anteriormente se mezcla en estado fundido con el copolímero aleatorio. El copolímero aleatorio se produce según el procedimiento establecido anteriormente, excepto que no hay homopolímero presente en el reactor de copolímero. Al igual que con la variante mezclada en reactor, el polímero de la invención mezclado en estado fundido, puede formar un compuesto con uno o más aditivos diferentes. Después de la mezcla en estado

fundido y la formación de un compuesto, el polímero de la invención se granula y procesa en un producto final, tal como una película de BOPP.

5 La película de BOPP preparada a partir del polímero de la invención exhibe, típicamente, características de procesamiento casi idénticas a las de las resinas de grado BOPP estándar. A diferencia de las resinas de grado BOPP estándar, sin embargo, una película de BOPP preparada a partir del polímero de la invención exhibe propiedades físicas inesperadamente mejoradas.

10 En una realización preferida, una película de BOPP que comprende el polímero de la invención exhibe un valor de turbidez de aproximadamente el 0,6%. Los valores de turbidez de una película que comprende el polímero de la invención pueden variar, sin embargo, entre aproximadamente el 0,5% y aproximadamente el 2,0%, de manera que la turbidez puede ser de aproximadamente el 0,5%, aproximadamente el 0,6%, aproximadamente el 0,7%, aproximadamente el 0,8%, aproximadamente el 0,9%, aproximadamente el 1,0 %, aproximadamente el 1,1%, aproximadamente el 1,2%, aproximadamente el 1,3%, aproximadamente el 1,4%, aproximadamente el 1,5%, aproximadamente el 1,6%, aproximadamente el 1,7%, aproximadamente el 1,8%, aproximadamente el 1,9% o aproximadamente el 2,0%.

15 Preferentemente, el porcentaje de transmitancia de la película es superior a aproximadamente el 90%. Este valor, sin embargo, puede variar de aproximadamente el 85% a aproximadamente el 100% de manera que el porcentaje de transmitancia puede ser de al menos aproximadamente el 85%, aproximadamente el 86%, aproximadamente el 87%, aproximadamente el 88%, aproximadamente el 89%, aproximadamente el 90%, aproximadamente el 91 %, aproximadamente el 92%, aproximadamente el 93%, aproximadamente el 94%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98% o al menos aproximadamente el 99% dependiendo de la opacidad o transparencia deseada.

20 En una realización preferida, la película de BOPP de la invención tiene una claridad de al menos aproximadamente el 95%. Sin embargo, este valor de claridad puede variar de aproximadamente el 93% a aproximadamente el 99% de manera que la claridad de la película de BOPP puede ser de aproximadamente el 93%, aproximadamente el 94%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 96%, aproximadamente el 97%, aproximadamente el 98% o aproximadamente el 99%. La turbidez y la claridad se midieron usando un dispositivo BYK-Gardner Haze Gard Plus.

30 El polímero de la invención, que está optimizado para la producción de películas transparentes u opacas, puede prepararse variando la tacticidad del componente de homopolímero de propileno y el contenido de etileno del copolímero aleatorio. Las películas opacas también pueden producirse mediante un procedimiento conocido como cavitación. En la cavitación, un agente de cavitación orgánico o inorgánico se dispersa dentro de la matriz de polímero de la invención antes del estiramiento. La presencia del agente de cavitación en la matriz durante el estiramiento induce la formación de huecos o cavidades. Después del estiramiento, los huecos dispersan la luz que pasa a través de la película, haciendo que la película parezca opaca. La cavitación puede ocurrir en ausencia de un agente de cavitación, pero se induce, en general, mediante la adición de un agente de cavitación. Los agentes de cavitación típicos incluyen, pero no se limitan a, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) y carbonato de calcio.

35 Además de lo anterior, la película de BOPP de la invención exhibe excelentes propiedades mecánicas. Por ejemplo, una película de BOPP de la invención exhibe preferentemente un módulo de TD superior a aproximadamente 5.515,81 MPa (800.000 psi). En ciertas realizaciones, el módulo de TD es superior a aproximadamente 5.688,17 MPa (825.000 psi). En otras realizaciones, el módulo de TD es superior a aproximadamente 5.860,54 MPa (850.000 psi). De manera similar, una película de BOPP de la invención exhibe excelentes valores del módulo MD. Preferentemente, el módulo de MD de la película es superior a aproximadamente 2.757,90 MPa (400.000 psi). En ciertas realizaciones, el módulo MD puede ser superior a aproximadamente 2.792,38 MPa (405.000 psi). En otras realizaciones, el módulo de MD puede ser superior a aproximadamente 2.826,85 MPa (410.000 psi). En otras realizaciones, el módulo de MD puede ser superior a 2.930,27 MPa (425.000 psi). En todavía otra realización, el módulo de MD puede ser superior a aproximadamente 3.102,64 MPa (450.000 psi).

40 Las películas de BOPP que comprenden el polímero de la invención pueden prepararse según cualquier procedimiento comercial conocido para la producción de películas que comprenden resinas de grado BOPP estándar. Dos procedimientos comerciales predominantes incluyen el procedimiento de banco de estiramiento y el procedimiento de película soplada o "burbuja".

50 En un procedimiento típico de banco de estiramiento, el polímero fundido se suministra a una hilera de ranura plana, desde la que se extruye una lámina o película fundida. A continuación, esta lámina o película fundida se transporta a un rodillo de enfriamiento donde se enfría a una temperatura adecuada. A continuación, la lámina o película fundida se transporta a un rodillo de pre-calentamiento donde se calienta a una temperatura de estiramiento apropiada.

55 Una vez a la temperatura, la lámina o película fundida se somete a estiramiento. La lámina o película fundida se estira en primer lugar en la "dirección de la máquina". El estiramiento en la dirección de la máquina se realiza mediante un

par de rodillos, en serie. El primer rodillo gira a una velocidad que es de un cuarto a un octavo de la velocidad del segundo rodillo. La diferencia de velocidad entre los dos rodillos causa un estiramiento de 4-8 veces de la lámina o película fundida cuando la lámina o película fundida se pasa a través de la secuencia de rodillos.

5 Después del estiramiento en la dirección de la máquina, la película se transporta a un horno que calienta la película a una temperatura apropiada para el estiramiento en un banco de estiramiento dispuesto dentro del horno. Una vez que la película está a la temperatura, la película se somete a estiramiento en la dirección transversal, es decir ortogonal a la dirección de la máquina. La película se estira cuando una pluralidad de clips de estiramiento se fijan a los lados opuestos de la película y se aplica una fuerza a los clips. Una vez estirada, la película puede ser recocida.

10 En el procedimiento de burbuja o película soplada, las etapas típicas incluyen la extrusión de polímero fundido a través de un hilera anular. A continuación, el material extruido se enfría rápidamente en agua para formar un tubo calibrado. A continuación, el tubo se transporta a una torre de orientación en la que un extremo del tubo es apretado con una primera línea de contacto de estiramiento para producir un sello hermético. A continuación, el tubo parcialmente sellado se calienta e infla con aire a alta presión para formar una burbuja de gran diámetro. La burbuja orienta la película en la dirección transversal. Al mismo tiempo, la burbuja se estira en la dirección de la máquina. A continuación, la burbuja orientada se colapsa por uno o más rodillos convergentes. Después de ser colapsada, la película de BOPP se recuece y se corta en dos bandas. Finalmente, cada banda se trata con corona o llama y se enrolla para su almacenamiento.

15 Las personas con conocimientos en la materia reconocerán que estos ejemplos de un banco de estiramiento y procedimiento de burbuja tienen fines ilustrativos solamente. Las variaciones de cualquiera de los procedimientos están dentro del conocimiento de una persona con conocimientos en la materia y se considera que están dentro del alcance de la presente invención. Además, las películas producidas usando el polímero de la invención no están limitadas a las producidas mediante cualquiera de los procedimientos de banco de estiramiento o de burbuja.

Ejemplos:

25 Se prepararon dos lotes de polímero de la invención (una mezcla en reactor) usando los parámetros, P1 y P2, indicados en la Tabla 1. Para cada polimerización, el homopolímero altamente cristalino, H, se preparó en dos reactores de bucle en fase líquida (LRx1 y LRx2 en la Tabla 1) en serie usando un catalizador de Ziegler-Natta y un donante externo. A continuación, el homopolímero y el catalizador activo se suministraron a un primer reactor de fase gaseosa (reactor de fase gaseosa 1) para la copolimerización. Una vez completada, la mezcla de reacción se transfirió a un segundo reactor de fase gaseosa (reactor de fase gaseosa 2) para una copolimerización posterior.

Tabla 1

Reactor de bucle 1 (LRx1) y 2 (LRx2)	P1	P2
Temperatura de LRx1 y LRx2 (°C)	70	70
H2 en LRx1 (ppm)	993	1.049
Tasa de alimentación de C3 en LRx1 (T/hr)	33,25	34,91
Concentración de H2 en LRx2 (ppm)	876	902
Tasa de alimentación de C3 en LRx2 (T/hr)	12,15	12,41
Reactor de fase gaseosa 1		
Temperatura (°C)	90	90
Presión (kg/cm ²)	11,8	11,8
C2/(C2+C3) (relación molar)	0,035	0,034
H2/C2 (relación molar)	0,046	0,050

30

(Cont.)

Alimentación de C2 (kg/hr)	168	172
Alimentación de C3 (T/hr)	1,58	1,65
C2 (% en mol)	3,17	3,1
C3 (% en mol)	86,43	86,49
Reactor de fase gaseosa 2		
Temperatura (°C)	100	100
Presión (kg/cm ²)	11,4	12,0
C2/(C2+C3) (relación molar)	0,033	0,038
H2/C2 (relación molar)	0,063	0,038
Alimentación de C2 (kg/hr)	105	109
Alimentación de C3 (T/hr)	1,31	1,43
C2 (% en mol)	3	2,92
C3 (% en mol)	90,6	89,5

5 Dos muestras de homopolímero H, H1 y H2, producidas según los parámetros P1 y P2, respectivamente, fueron analizadas antes de la copolimerización. Las propiedades de los homopolímeros se muestran en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra también las propiedades de los polímeros de la invención B1 y B2 resultantes después de la segunda copolimerización.

Tabla 2

	H1	H2	B1	B2
MFR	N/A	N/A	2,2	2,1
Solubles en xileno (% en peso)	N/A	N/A	1,72	1,63
Contenido de C2 en polímero de la invención (% en peso)*	N/A	N/A	0,64	0,67
Contenido de C2 en polímero aleatorio (% en peso)**	N/A	N/A	7,98	7,76
Contenido de copolímero aleatorio del polímero de la invención (% en peso)***	N/A	N/A	8,02	8,75
Mn/1000 (Insolubles en xileno)	N/A	N/A	65,9	59,5
Mn/1000 (Solubles en xileno)	N/A	N/A	16,8	14,4
Mw/1000 (Insolubles en xileno)	N/A	N/A	291	284
Mw/1000 (Solubles en xileno)	N/A	N/A	96	98
MWD (Insolubles en xileno)	N/A	N/A	4,42	4,77

(Cont.)

MWD (Solubles en xileno)	N/A	N/A	5,7	6,8
Mz/1000 (Insolubles en xileno)	N/A	N/A	1.063	992
Mz/1000 (Solubles en xileno)	N/A	N/A	340	377
%X _c	61,0	59,5	57,7	56,6
T _m (°C)	165,3	164,9	164,0	164,1
T _c (°C)	114,8	113,5	112,7	112,9
Isotacticidad de pentadas de XI (%)*	96,80	97,08	95,41	95,36
* Mediante RMN de ¹³ C				
** A partir de un balance de masas del procedimiento de fabricación				
*** A partir del cálculo del balance de masas usando el contenido de C2 en el polímero y el contenido de C2 en el copolímero				

5 Las muestras B1 y B2 se mezclaron y se formaron compuestos con las mismas con un paquete de aditivos para proporcionar un material compuesto, C. A continuación, el material C se comparó con otras dos resinas: 1) un material compuesto mezclado en estado fundido que comprende el 75% de C y el 25% de H ("75/25"), y 2) polímero Sunoco FF029A, una resina de grado BOPP. Las propiedades de C, 75/25 y FF029A se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Propiedad	C	75/25	FF029A
MFR	2,5	26	2,9
%XS	2,76	2,3	4,1
Mn/1000	67,1	68,1*	65,2
Mw/1000	313	321*	334
Mz/1000	1.509	1.428*	1.228
MWD	4,7	5,2	5,1
T _m (°C)	165,3	166,2	162,3
T _c (°C)	119	120,2	112,1
%X _c	59,0	60,5	55,3
* Valor calculado			

10 Para una comparación adicional, cada uno de los compuestos C, 75/25 y FF029A fue extruido y formado en láminas moldeadas de aproximadamente 0,6 mm (24 milésimas de pulgada) de espesor y 27,94 cm (11 pulgadas) de anchura. En este procedimiento, el polímero extruido fundido se enfrió rápidamente en un rodillo de enfriamiento mantenido a 21,11°C (70°F). A continuación, las láminas moldeadas se procesaron adicionalmente en una película que tenía una anchura de 152,4 cm (60 pulgadas) y un espesor de salida de aproximadamente 0,018 mm (0,0007 pulgadas) usando una relación de estiramiento de 5,0 x 8,0 (MD x DT). Las condiciones de procesamiento completas se muestran en la

15 Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de procesamiento de línea de estiramiento y extrusión

	C	75/25	FF029A
Temp. Fusión	490	492	491
Temperaturas extrusor (°C (°F))	Zona 1	232,2 (450)	232,2 (450)
	Zona 2	248,9 (480)	248,9 (480)
	Zona 3	248,9 (480)	248,9 (480)
	Zona 4	248,9 (480)	248,9 (480)
	Temp. Hilera	248,9 (480)	248,9 (480)
RPM Tornillo	55	60	61
Temp. Rodillo de enfriamiento (°C (°F))	21,11 (70)	21,11 (70)	21,11 (70)
FPM Línea moldeado	15,48	15,44	15,44
Espesor láminas moldeadas	0,61 mm (24 mils)	0,61 mm (24 mils)	0,61 mm (24 mils)
Anchura láminas moldeadas	27,94 cm (11")	27,94 cm (11")	27,94 cm (11")
Relación estiramiento MDO	5	5	5
Rodillo MDO (°C (°F))	Pre calentamiento 1	121 (250)	121 (250)
	Pre calentamiento 2	121 (250)	121 (250)
	Estiramiento lento	121 (250)	121 (250)
	Estiramiento rápido	109,4 (229)	109,4 (229)
	Recocido 1	103,8 (219)	103,8 (219)
	Enfriamiento	48,9 (120)	48,9 (120)
Relación estiramiento TDO	8	8	8
HORNO TDO (°C (°F))	Zona horno 1	164,4 (328)	167,8 (334)
	Zona horno 2	163,3 (326)	167,8 (334)
	Zona horno 3	160 (320)	165,6 (330)
Espesor salida TDO	0,018 mm (0,0007")	0,018 mm (0,0007")	0,018 mm (0,0007")
Anchura salida TDO	152,4 cm (60")	152,4 cm (60")	152,4 cm (60")

La Tabla 5 muestra las propiedades físicas de las películas resultantes. Los valores de módulo de tracción se generaron a la temperatura de procesamiento ideal de los productos. Las temperaturas de procesamiento ideales son consideradas como el centro de la ventana de procesamiento de un producto en la que el extremo inferior de la ventana de procesamiento viene determinada por roturas de la banda y el extremo superior de la ventana de procesamiento viene determinada por la alta turbidez. Las ventanas de procesamiento para C, 75/25 y FF029A se muestran en la Figura 1.

Tabla 5: Propiedades Físicas

	C	75/25	FF029A
Temperatura de procesamiento ideal	164,4°C (328°F)	166,7°C (332°F)	162,8°C (325°F)
Espesor de la película (mm (pulgadas))	0,0155 (0,00061)	0,0175 (0,00069)	0,0173 (0,00068)
Turbidez (%)	0,57	0,63	0,84
Transmitancia (%)	94,08	94,13	94,05
Claridad (%)	98,93	98,65	98,88
Módulo TD (MPa (psi))	5.826 ,07 (845.000)	5.998,44 (870.000)	5.308,96 (770.000)
Módulo MD (psi)	2.826,85 (410.000)	3.068,17 (445.000)	2.764,80 (401.000)

5 Estos ejemplos demuestran que el polímero de la invención es un sustituto sencillo para la resina de grado BOPP estándar, que proporciona un rendimiento mejorado en la forma de una resistencia mejorada en módulo MD y módulo TD, sin sacrificar la procesabilidad.

De esta manera, la presente invención ha sido descrita en términos generales con referencia a ejemplos específicos. Las personas con conocimientos en la materia reconocerán que la invención no se limita a las realizaciones específicas divulgadas en los ejemplos. Las personas con conocimientos en la materia entenderán el alcance completo de la invención a partir de las reivindicaciones adjuntas.

10 Todas las referencias contenidas en la presente memoria se incorporan, por referencia, en su totalidad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende:
- 5 a. de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% en peso de un homopolímero de polipropileno, teniendo dicho homopolímero de polipropileno menos del 3% en peso de solubles en xileno y una cristalinidad de al menos el 55%, y
- b. de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno, conteniendo dicho copolímero aleatorio de etileno/propileno del 7,5% al 15% en peso de etileno.
2. Una composición de resina que comprende:
- 10 a. de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 85% de un homopolímero de polipropileno que tiene menos del 3% en peso de solubles en xileno y una cristalinidad de al menos el 55%, y
- b. de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno, conteniendo dicho copolímero aleatorio de etileno/propileno del 7,5% al 15% en peso de etileno.
3. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, comprendiendo el polímero además al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por agentes nucleadores, antioxidantes, neutralizadores de ácidos, agentes de deslizamiento, agentes antiaherencia entre capas, agentes antiempañamiento, pigmentos y sus combinaciones.
- 15 4. Un procedimiento para la preparación de un polímero mezclado en reactor, que comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% de un homopolímero de polipropileno y de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno que comprende del 7,5% al 15% de etileno en peso, comprendiendo dicho procedimiento:
- 20 a. polimerizar propileno con un sistema catalizador de Ziegler-Natta en al menos un reactor de bucle de fase líquida para producir dicho homopolímero, y
- b. copolimerizar propileno y etileno en al menos un reactor de fase gaseosa en presencia de dicho homopolímero.
5. Un procedimiento de preparación de un polímero mezclado en estado fundido, que comprende de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% de un homopolímero de polipropileno y de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno que comprende del 7,5% al 15% en peso de etileno, comprendiendo dicho procedimiento:
- 25 a. polimerizar propileno con un sistema catalizador de Ziegler-Natta en al menos un reactor de bucle de fase líquida para producir dicho homopolímero;
- 30 b. copolimerizar propileno y etileno con un sistema catalizador de Ziegler-Natta en al menos un reactor de fase gaseosa para producir dicho copolímero de propileno etileno; y
- c. mezclar en estado fundido dicho homopolímero y dicho copolímero.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además componer dicho polímero mezclado en reactor con uno o más aditivos.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende además mezclar en estado fundido uno o más aditivos con dicho homopolímero y copolímero.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5 en el que dicho catalizador de Ziegler-Natta comprende titanio y al menos un donante externo.
9. Una película de polipropileno orientado biaxialmente que comprende un polímero, comprendiendo dicho polímero:
- 40 a. de aproximadamente el 70% a aproximadamente el 95% en peso de un homopolímero de polipropileno, teniendo dicho homopolímero de polipropileno menos del 3% en peso de solubles en xileno, y una cristalinidad de al menos el 55%; y
- b. de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% en peso de un copolímero aleatorio de etileno/propileno, conteniendo dicho copolímero aleatorio de etileno/propileno del 7,5% al 15% en peso de etileno.
- 45 10. Película orientada biaxialmente según la reivindicación 9 en la que la temperatura de procesamiento ideal es de aproximadamente 164,4°C (328°F).

11. Película orientada biaxialmente según la reivindicación 9 en la que la turbidez es de aproximadamente 0,57.

12. Película orientada biaxialmente según la reivindicación 9 en la que el porcentaje de transmitancia es superior a aproximadamente el 90%, o en la que la claridad es superior a aproximadamente el 95%.

5 13. Película orientada biaxialmente según la reivindicación 9, en la que dicho polímero comprende además al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por agentes nucleadores, antioxidantes, neutralizadores de ácidos, agentes de deslizamiento, agentes antiadherencia entre capas, agentes antiempañamiento, pigmentos y sus combinaciones.

14. Película orientada biaxialmente según la reivindicación 9, siendo dicha película opaca.

15. Película orientada biaxialmente según la reivindicación 9, siendo dicha película transparente.

10

Figura 1. Ventana de procesamiento

