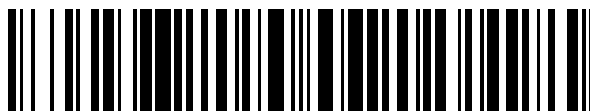


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 802**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10794979 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2516518**

54 Título: **Calidad de lámina soplada que muestra rigidez, transparencia y procesamiento superiores**

30 Prioridad:

23.12.2009 EP 09180609

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

10.10.2016

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**BERNREITNER, KLAUS;
NIEDERSÜSS, PETER y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 585 802 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

Calidad de lámina soplada que muestra rigidez, transparencia y procesamiento superiores

La presente invención se relaciona con nuevas láminas sopladas por extrusión y su uso.

5 Cada vez más los polipropilenos tienen éxito en reemplazar polietilenos en muchos campos técnicos ya que muy a menudo la nueva generación de polipropilenos tiene propiedades mejoradas en comparación con materiales de polietileno convencionales. Esto se aplica también al campo de láminas sopladas por extrusión en donde el polipropileno saca ventaja de la ingeniería molecular para superar las deficiencias materiales previas para la producción de lámina soplada por extrusión. Hoy en día es posible fabricar láminas sopladas por extrusión sobre la base de polipropileno. Por ejemplo el documento EP 1 842 872 A2 describe láminas sopladas con base en un polipropileno que contiene agentes de nucleación. Sin embargo, aún se pueden mejorar las propiedades mecánicas. También el tratamiento de dicho material de este tipo es todavía mejorable.

15 El proceso de lámina soplada por extrusión es muy útil y eficiente para la producción de láminas (estado semiacabado) que se pueden utilizar para todas las diferentes clases de empaque. En comparación con fundir la lámina, el proceso es más económico en inversión, consume menos energía y también es muy flexible en el manejo. Al procesar polipropileno los principales retos con este proceso son la transparencia y procesamiento. Es muy difícil lograr buena transparencia debido a que el polímero fundido se extruye en el aire y se sopla desde el interior hasta que se ha alcanzado la dimensión requerida. Por lo tanto, se realiza enfriamiento por aire (la lámina fundida tiene contacto con el denominado rodillo de enfriamiento: superficie de metal fría) y se impone al mismo tiempo una orientación multiaxial al material (la denominada relación de extracción). Con el fin de tener un buen comportamiento de procesamiento el material tiene que alcanzar buena estabilidad de la burbuja creada inmediatamente después de salir de la boquilla. Para lograr una buena estabilidad de burbuja es necesario un cierto nivel de resistencia a la fusión. Sin embargo hasta ahora dicha buena resistencia a la fusión se pagó con altos niveles de turbidez.

De acuerdo con lo anterior el objetivo de la presente invención es proporcionar una lámina soplada por extrusión desde un proceso de conversión a alta velocidad con excelente combinación de rigidez, tenacidad y transparencia.

25 El hallazgo de la presente invención es que la lámina soplada por extrusión debe comprender una composición de polipropileno que comprende un polipropileno ramificado, como un polipropileno con forma de Y/H, es decir un polipropileno de alta resistencia en estado fundido, y un polipropileno adicional con alto índice de fluidez.

30 De acuerdo con lo anterior la presente invención se dirige en una primera realización a una lámina soplada por extrusión que comprende una composición de polipropileno, dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), un polipropileno (B) y opcionalmente un clarificador (C), en donde

(a) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina C_2 a C_{20} ,

35 (b) opcionalmente el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' de menos de 1.0, preferiblemente un índice de ramificación g' de 0.9 o menos,

(c) el polipropileno (B) tiene un MFR_2 (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 400 g/10 min,

(d) el clarificador (C) comprende por lo menos un agente de α -nucleación (N), y

en donde adicionalmente

40 (i) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el polipropileno (B) son (químicamente) diferentes al polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), preferiblemente el índice de ramificación g' del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el índice de ramificación g' del polipropileno (B) son más altos que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP),

45 (ii) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es (químicamente) diferente al polipropileno (B), preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene más bajo índice de fluidez MFR_2 (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 que el polipropileno (B),

(iii) la lámina soplada fundida por extrusión y/o la composición de polipropileno

(α) cumple(n) la ecuación (I)

$$T_m - T_c \leq 30 \quad (I)$$

en donde

T_m es la temperatura de fusión [$^{\circ}$ C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_m de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3;

5 T_c es la temperatura de cristalización [$^{\circ}$ C] de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3

y/o

(β) tiene (tienen) un índice de fluidez MFR_2 (230 $^{\circ}$ C) medido de acuerdo con ISO 1133 de 1.0 a 5.5 g/10 min.

10 Preferiblemente la lámina soplada por extrusión definida anteriormente y/o la composición de polipropileno definida anteriormente tiene (tienen)

(a) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1.2 a 3.0 medido en un índice de deformación de 3.0 s $^{-1}$ y una deformación de Hencky de 3.0, y/o

(b) un contenido de gel determinado como la fracción de xileno insoluble caliente (XHI) de igual o por debajo de 1.0% en peso.

15 Alternativamente la presente invención se dirige en una segunda realización a una lámina soplada por extrusión que comprende una composición de polipropileno, dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), un polipropileno (B) y opcionalmente un clarificador (C), en donde

20 (a) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina C_2 a C_{20} ,

(b) opcionalmente el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' de menos de 1.0, preferiblemente un índice de ramificación g' de 0.9 o menos,

(c) el polipropileno (B) tiene un MFR_2 (230 $^{\circ}$ C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 400 g/10 min,

(d) el clarificador (C) comprende por lo menos un agente de α -nucleación (N), y

25 en donde adicionalmente

(i) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el polipropileno (B) son (químicamente) diferentes al polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), preferiblemente el índice de ramificación g' del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el índice de ramificación g' del polipropileno (B) son más altos que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP),

30 (ii) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es (químicamente) diferente al polipropileno (B), preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene más bajo índice de fluidez MFR_2 (230 $^{\circ}$ C) medido de acuerdo con ISO 1133 que el polipropileno (B),

(iii) la lámina soplada fundida por extrusión y/o la composición de polipropileno tiene (tienen)

35 (a) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1.2 a 3.0 medido en un índice de deformación de 3.0 s $^{-1}$ y una deformación de Hencky de 3.0, y/o

(b) un contenido de gel determinado como la fracción de xileno insoluble caliente (XHI) de igual o por debajo de 1.0% en peso.

Preferiblemente la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno de la segunda realización (a) cumple(n) la ecuación (I)

40 $T_m - T_c \leq 30 \quad (I)$

en donde

T_m es la temperatura de fusión [$^{\circ}$ C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_m de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3;

5 T_c es la temperatura de cristalización [$^{\circ}$ C] de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3

y/o

(b) tiene (tienen) un índice de fluidez MFR_2 (230 $^{\circ}$ C) medido de acuerdo con ISO 1133 de 1.0 a 5.5 g/10 min.

10 Preferiblemente la lámina soplada por extrusión comprende como una composición de polímero solo las composiciones de polipropileno como se definió anteriormente (en la primera y segunda realización). De esta manera la lámina soplada por extrusión puede comprender aditivos adicionales pero no polímeros adicionales como aquellos que hacen parte de la composición de polipropileno. Adicionalmente las composiciones de polipropileno como se definió anteriormente (en la primera y segunda realización) comprende en una realización preferida como componentes de polímero solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el polipropileno (B) y el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMSPP) como se definió anteriormente y en más detalle adelante. Por lo tanto también la
15 lámina soplada por extrusión final comprende en una realización preferida solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el polipropileno (B) y el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) como se definió en la presente invención como componentes de polímero.

20 Se ha encontrado de forma sorprendente que dicha lámina soplada por extrusión tiene propiedades superiores en comparación con láminas sopladas por extrusión conocidas. La lámina soplada por extrusión de la presente invención se caracteriza por bajos valores excepcionales de turbidez, buena rigidez y buenos parámetros de procesamiento (véase tabla 1).

En lo siguiente la presente invención se describe en más detalle.

25 Un requerimiento esencial de la lámina soplada por extrusión de la invención es la correlación específica entre la temperatura de fusión T_m y la temperatura de cristalización T_c de la lámina soplada por extrusión y/o de la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina. De acuerdo con lo anterior se prefiere que la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina cumplen la ecuación (I), más preferiblemente la ecuación (Ia), más aun preferiblemente la ecuación (Ib)

$$T_m - T_c \leq 30 \quad (I),$$

$$T_m - T_c \leq 25 \quad (Ia)$$

30 $T_m - T_c \leq 22 \quad (Ib),$

en donde

T_m es la temperatura de fusión [$^{\circ}$ C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_m de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3;

35 T_c es la temperatura de cristalización [$^{\circ}$ C] de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3

40 Adicionalmente o alternativamente la lámina de soplado por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina se caracteriza por un índice de fluidez específico. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular promedio. Esto se debe al hecho de que las moléculas largas confieren al material una tendencia de flujo inferior que las moléculas cortas. Un aumento en el peso molecular significa una disminución en el valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una boquilla definida bajo condiciones de temperatura y presión específicas y la medida de viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero se influencia principalmente por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2.16 kg a 230 $^{\circ}$ C (ISO 1133) se denota como MFR_2 (230 $^{\circ}$ C). De acuerdo con lo anterior, se prefiere que la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de
45 dicha lámina tiene (n) un MFR_2 (230 $^{\circ}$ C) de por lo menos 0.5 g/10 min, como por lo menos 1.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 1.5 a 5.5 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 1.5 a 4.5 g/10 min, todavía más preferiblemente de 1.5 a 4.0 g/10 min, aún todavía más preferiblemente de 2.0 a 4.0 g/10 min.

Adicionalmente, como se indicó anteriormente la nueva lámina soplada por extrusión, es decir la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina, debe comprender un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). Dichos tipos de polímero mejoran la resistencia a la fusión de la composición de polipropileno. De acuerdo con lo anterior se prefiere que la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina se caracterice(n) adicionalmente por un comportamiento de endurecimiento por deformación. De esta manera se aprecia que la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina (tienen) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1.2 a 3.0, más preferiblemente de 1.4 a 2.8, todavía más preferiblemente de 1.5 a 2.7, medido en un índice de deformación de 3.0 s^{-1} y una deformación de Hencky de 3.0. El método de medición exacto se define en la sección de ejemplo.

Adicionalmente la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina se puede definir adicionalmente por el contenido de gel. El contenido de gel es un buen indicador para la modificación química de la lámina soplada por extrusión, la composición de polipropileno o sus componentes. De acuerdo con lo anterior la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina se caracteriza(n) por el contenido de gel relativamente moderada, es decir de no más de 1.00% en peso, incluso más preferido de no más de 0.80% en peso, aún más preferido de no más de 0.50% en peso determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (fracción de xileno insoluble caliente, XHI). Por otro lado la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina debe comprender una cierta cantidad de polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). De acuerdo con lo anterior la cantidad de contenido de gel en la lámina soplada por extrusión y/o en la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina es preferiblemente mayor de 0.15% en peso, más preferiblemente de por lo menos 0.27% en peso. De esta manera un rango preferido para el contenido de gel de la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina es 0.05 a 0.90% en peso, como 0.15 a 0.90% en peso, más preferido 0.26 a 0.8% en peso.

Adicionalmente se aprecia que la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina está(n) libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de propileno etileno. En otras palabras la composición de polipropileno que es parte de la lámina soplada por extrusión no podrá ser una composición de polipropileno heterofásica, es decir un sistema que consiste de una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido de xileno soluble frío bastante alto. Por supuesto también la lámina soplada por extrusión como un todo está preferiblemente libre de una composición de polipropileno heterofásica. De acuerdo con lo anterior, la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina difiere(n) de dicho un sistema heterofásico por un contenido de xileno soluble frío bastante bajo (XCS). Por lo tanto la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina tiene (tienen) preferiblemente una fracción de xileno soluble fría (XCS) de no más de 15.0% en peso, más preferiblemente de no más de 14.0% en peso, todavía más preferiblemente de no más de 12.0% en peso, como no más de 11.5% en peso.

Adicionalmente la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina se puede especificar por la cantidad de unidades de comonomero diferentes de propileno dentro de la lámina soplada por extrusión y la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina, respectivamente. De acuerdo con lo anterior se aprecia que la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno no es mayor de 7.0% en peso, preferiblemente no mayor 6.0% en peso, como no mayor de 5.5% en peso, en la lámina soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha lámina.

En lo siguiente, la presente lámina soplada por extrusión se define adicionalmente por los componentes de polímero dentro de la composición de polipropileno.

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina C_2 a C_{20} , preferiblemente por lo menos otra α -olefina C_2 a C_{10} . De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno- α -olefina C_4 , α -olefina C_5 , α -olefina C_6 , α -olefina C_7 , α -olefina C_8 , α -olefina C_9 y α -olefina C_{10} . Más preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en donde se prefieren etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En particular se prefiere que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) consista de unidades derivadas de propileno y etileno. La cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el rango de 1.0 a 7.0% en peso, más preferiblemente 1.5 a 6.0% en peso, aún más preferiblemente 2.0 a 5.5% en peso.

Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) sea isotáctico. De acuerdo con lo anterior se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene una concentración pentada bastante alta, es decir mayor del 90% en moles, más preferiblemente mayor del 92% en moles, aún más preferiblemente mayor del 93% en moles y todavía más preferiblemente mayor del 95% en moles, como mayor del 99% en moles.

Un requerimiento en la presente invención es que se distribuyan de forma aleatoria las unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno dentro del copolímero de propileno (R-PP). La aleatoriedad indica la cantidad de unidades de comonómero aisladas, es decir aquellas que no tienen otras unidades de comonómero en la vecindad, en comparación con la cantidad total de comonómeros en la cadena de polímero. En una realización preferida, la aleatoriedad del copolímero de propileno aleatorio (RPP) es por lo menos 30 %, más preferiblemente por lo menos 50 %, incluso más preferiblemente por lo menos 60 %, y aún más preferiblemente por lo menos 65 %.

Adicionalmente se aprecia que el contenido de xileno soluble del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es bastante bajo. De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene preferiblemente una fracción de xileno soluble fría (XCS) medida de acuerdo con ISO 6427 (23° C) de no más de 14.0% en peso, preferiblemente de no más de 13.0% en peso, todavía más preferiblemente de no más de 12.0% en peso, como no más de 11.5% en peso. De esta manera un rango preferido es 1.0 a 14.0% en peso, más preferido 1.0 a 13.0% en peso, aún más preferido 1.2 a 11.0% en peso.

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) puede ser unimodal o multimodal, como bimodal en vista de la distribución de peso molecular y/o la distribución de contenido de comonómero.

Cuando el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es unimodal con respecto a la distribución del peso molecular y/o contenido de comonómero, se puede preparar en un proceso de una sola etapa, por ejemplo, como en proceso de fase de suspensión o gas en un reactor de fase de suspensión o gas. Preferiblemente, el unimodal del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se polimeriza como una polimerización en suspensión. Alternativamente, el unimodal del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se puede producir en un proceso de múltiples etapas utilizando en cada etapa condiciones de proceso que dan como resultado propiedades del polímero similares.

La expresión "multimodal" o "bimodal" utilizada aquí se refiere a la modalidad del polímero, es decir,

- la forma de su curva de distribución de peso molecular, que es la gráfica de la fracción de peso molecular como función de su peso molecular,

o más preferiblemente

- la forma de su curva de distribución de contenido de comonómero, que es la gráfica del contenido de comonómero como una función del peso molecular de las fracciones de polímero.

Como se explicará a continuación, los componentes polímeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se pueden producir en un proceso de etapas secuenciales, utilizando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular y/o distribución de contenidos de comonómero.

Cuando las curvas de distribución (peso molecular o contenido de comonómero) de estas fracciones se superponen para obtener la curva de distribución de peso molecular o la curva de distribución de contenido de comonómero del polímero final, estas curvas pueden mostrar dos o más máximos o por lo menos ser claramente ampliadas en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Dicho polímero, producido en dos o más etapas en serie, se llama bimodal o multimodal, dependiendo del número de etapas.

De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) puede ser multimodal, como bimodal, en vista del contenido de comonómero y/o peso molecular. En particular se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es multimodal, como bimodal, en vista del contenido de comonómero.

Adicionalmente en el caso de que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) sea de carácter multimodal, como bimodal, en particular multimodal, como bimodal, en vista del contenido de comonómero, se aprecia que las fracciones individuales están presentes en cantidades que influyen las propiedades del material. De acuerdo con lo anterior se aprecia que cada una de estas fracciones está por lo menos presente en la cantidad de 10% en peso con base en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). De acuerdo con lo anterior en caso de un sistema bimodal, en particular en vista del contenido de comonómero, la división de las dos fracciones es aproximadamente 50: 50.

De esta manera en una realización el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende dos fracciones que difieren en su contenido de comonómero, como contenido de etileno (preferiblemente cuando el solo comonómero en el copolímero de propileno aleatorio (RPP)), en donde la primera fracción está presente desde 40 hasta 60% en peso y la segunda fracción desde 60 hasta 40% en peso. En dicho caso el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones, más preferiblemente consiste de dos fracciones, que tienen un contenido de comonómero, como contenido de etileno, que difiere de por lo menos 2.0% en peso, más preferiblemente difiere de por lo menos 2.5% en peso. Por otro lado la diferencia en el contenido de comonómero en las dos fracciones no debe ser muy alta, es decir no mayor del 6.0% en peso, preferiblemente no mayor del 5.0% en peso, para evitar

cualesquier tendencias de separación. Por lo tanto se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones, más preferiblemente consiste de dos fracciones, que tienen contenidos de comonomero que difieren de 2.0 a 6.0% en peso, más preferiblemente de 2.5 a 5.0% en peso. De acuerdo con lo anterior en una realización el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) consiste de una primera fracción que es un homopolímero de propileno y una segunda fracción que es un copolímero de propileno aleatorio que tiene un contenido de comonomero, preferiblemente contenido de etileno, de por lo menos 2.0% en peso, más preferiblemente de por lo menos 3.0% en peso, como por lo menos 3.5% en peso.

Como se desprende de los términos utilizados en la presente invención el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) no es solo (químicamente) diferente al propileno (B) sino también (químicamente) diferente al polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). Una diferencia esencial es que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) (en comparación con el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP)) es no ramificado. En otras palabras el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene preferiblemente un mayor índice de ramificación g' en comparación con el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), más preferiblemente el índice de ramificación g' del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es por lo menos 0.95, como 1.0. Una característica específica adicional entre el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) y el copolímeros de propileno aleatorios (R-PP) es preferiblemente el contenido de gel expresado en la cantidad de la fracción de xileno insoluble caliente (XHI). De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene un contenido de gel por debajo de 0.15% en peso, más preferiblemente no tiene contenido de gel detectable.

En particular los copolímeros de propileno aleatorios adecuados (R-PP) son aquellos como por ejemplo los descritos en los documentos EP 1 580 207 A1 y WO 2003/002639 A1.

Como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno que es parte de la lámina soplada por extrusión de la invención debe por lo menos comprender - como componentes de polímero - un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), un polipropileno (B) y un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). Los tres componentes se deben escoger de tal manera que entre otras cosas se cumpla el MFR₂ requerido (230° C) de por lo menos 0.5 g/10 min, como por lo menos 1.0 g/10 min, para la lámina soplada por extrusión y/o para la composición de polipropileno. En principio la reducción de viscosidad es una opción para aumentar el índice de fluidez de la composición de polipropileno. Sin embargo a pesar de que se ha descubierto que la reducción de viscosidad de una composición de polipropileno puede mejorar la turbidez y brillo de las láminas sopladas por extrusión, se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que el aumento del índice de fluidez mediante la incorporación de un polipropileno viscoso, es decir, polipropileno (B), lleva a propiedades mucho mejores. Sin estar limitado por la teoría, se considera que la adición de un polipropileno con un bastante alto índice de fluidez para una mezcla de copolímero de propileno aleatorio no reducción de viscosidad (R-PP) y un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) lleva a propiedades de turbidez y brillo mucho mejores en comparación con un polipropileno reducción de viscosidad de copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y, opcionalmente, polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), ya que el polipropileno viscoso puede mejorar la superficie de la lámina soplada por extrusión y con ello la transparencia general de dicha lámina. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que ni la composición de polipropileno como un todo ni el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se hayan sometido a reducción de viscosidad.

De acuerdo con lo anterior, se aprecia que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene un MFR₂ (230° C) de por lo menos 0.5 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.8 a 6.0 g/10 min, todavía más preferiblemente de 1.2 a 4.5 g/10 min, como 1.5 a 4.0 g/10 min.

La preparación del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) se definirá en más detalle adelante.

Como requisito esencial adicional de la presente invención se debe utilizar un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). Dichos tipos de polímeros se caracterizan por un cierto grado de ramificación. Los polipropilenos de alta resistencia a la fusión posibles (HMS-PP) se llaman así polipropilenos Y/H y, por ejemplo se describe en el documento EP 0 787 750, es decir, tipos de polipropileno ramificados individuales (polipropilenos Y que tiene una estructura principal con una única cadena lateral larga y una arquitectura semejante a una "Y") y los tipos de polipropileno en los que las cadenas de polímeros se acoplan con un grupo puentado (una arquitectura que se asemeja a una "H"). Dichos polipropilenos se caracterizan por bastante alta resistencia a la fusión. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' se correlaciona con la cantidad de ramificaciones de un polímero. El índice de ramificación g' se define como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}$ en la que g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado e $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular promedio ponderado (dentro de un rango de $\pm 10\%$) que el polipropileno ramificado. De este modo, un valor g' bajo es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si se reduce el valor de g' , aumenta la ramificación del polipropileno. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm y W. H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Este documento se incluye adjunto como referencia. De esta manera, se prefiere que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) sea inferior a 1.0, más preferiblemente igual o menor de 0.9, como menos de 0.8. En otra realización preferida, el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) será preferiblemente menor de 0.7.

El alto grado de ramificación del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) contribuye también a su resistencia a la fusión. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) se caracterice adicionalmente por un comportamiento de endurecimiento por deformación. De esta manera se aprecia que el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3.5 a 30.0, más preferiblemente de 5.0 a 20.0, medido en un índice de deformación de 3.0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3.0.

Dicho polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) preferiblemente se obtiene al modificar, es decir modificar químicamente, un polipropileno. Dicha modificación es necesaria para alcanzar la estructura de ramificación y/o el fenómeno de endurecimiento por deformación del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). Dicha modificación también tiene influencia sobre el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP). De acuerdo con lo anterior se justifica definir el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) adicional y/o alternativamente por su contenido de gel. De esta manera se aprecia que el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) se caracteriza por un relativamente moderado contenido de gel, es decir de no más de 1.00% en peso, incluso más preferido de no más de 0.80% en peso, aún más preferido de no más de 0.50% en peso determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble de xileno en ebullición (fracción de xileno insoluble caliente, XHI). Por otro lado el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) puede mostrar un cierto grado de ramificación y de esta manera una cierta cantidad de contenido de gel, es decir de por lo menos 0.15% en peso, más preferiblemente de por lo menos 0.27% en peso. Por lo tanto un rango preferido para el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) es 0.05 a 0.90% en peso, más preferido 0.26 a 0.8% en peso.

Adicionalmente se prefiere que el propileno resistente a la fusión (HMS-PP) tenga un MFR₂ (230° C) en un rango de 1.0 a 10.0 g/10 min, más preferiblemente de 4.0 a 8.5 g/10 min, aún más preferiblemente de 6.0 a 8.0 g/10 min.

Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene una densidad de por lo menos 850 kg/m³, más preferiblemente de por lo menos 875 kg/m³ y aún más preferiblemente de por lo menos 900 kg/m³.

Adicionalmente, preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene una densidad de no más de 950 kg/m³, más preferiblemente de no más de 925 kg/m³ y aún más preferiblemente de no más de 910 kg/m³.

Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene un punto de fusión de por lo menos 140°C, más preferiblemente de por lo menos 150°C y aún más preferiblemente de por lo menos 160°C.

Como se indicó anteriormente, el propileno resistente a la fusión (HMS-PP) es preferiblemente un polipropileno modificado. De acuerdo con lo anterior el propileno resistente a la fusión (HMS-PP) se puede definir adicionalmente por la forma obtenida. De esta manera el propileno resistente a la fusión (HMS-PP) es preferiblemente el resultado de tratar un polipropileno no modificado (A) con agentes que forman radicales térmicamente en descomposición y/o con radiación por ionización. Sin embargo en dicho caso existe un alto riesgo de que se degrade el polipropileno (A), lo que es perjudicial. De esta manera se prefiere que se logre la modificación mediante el uso de monómero(s) bifuncionalmente no saturado y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente no saturado como unidad(es) de puenteo unidas químicamente. Un método adecuado para obtener el propileno resistente a la fusión (HMS-PP) por ejemplo se describe en los documentos EP 0 787 750, EP 0 879 830 A1 y EP 0 890 612 A2. Todos los documentos se incluyen aquí como referencia. Por lo cual, la cantidad de peróxido está preferiblemente en el rango de 0.05 a 3.00% en peso con base en el polipropileno no modificado (A).

De acuerdo con lo anterior en una realización preferida el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) comprende unidades derivadas de

(i) propileno y

(ii) monómero(s) bifuncionalmente no saturado y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente no saturado.

“Bifuncionalmente insaturado o multifuncionalmente insaturado” como se utilizó anteriormente significa preferiblemente la presencia de dos o más enlaces dobles no aromáticos, como en, por ejemplo, divinilbenceno o ciclopentadieno o polibutadieno. Sólo se utilizan dichos compuestos bi o multifuncionalmente insaturados que se pueden polimerizar preferiblemente con la ayuda de radicales libres. Los sitios insaturados en los compuestos bi- o multifuncionalmente insaturados están en su estado no unido químicamente realmente “insaturado”, debido a que se utilizan enlaces dobles para cada uno de un enlace covalente a las cadenas de polímero de polipropileno (A).

La reacción del monómero(s) bifuncionalmente insaturado y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado, preferiblemente que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) ≤ 10000

g/mol, sintetizado de uno y/o más monómeros insaturados con la composición de polímero de propileno se puede realizar en presencia de un agente que forma radicales térmicamente libres, por ejemplo agente que forma radicales libres de descomposición, como un peróxido descomponible térmicamente y/o radiación de ionización o radiación de microondas.

5 Los monómeros bifuncionalmente insaturados pueden ser

- compuestos de divinilo, tales como divinilánilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano;
- Compuestos de alilo, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, metil maleato de alilo y éter de alilo vinilo;
- Dienes, tales como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno;

10 - bis (maleimida) bis (citraconimida) aromática y/o alifática y mezclas de estos monómeros insaturados.

Los monómeros bifuncionalmente insaturados especialmente preferidos son 1,3-butadieno, isopreno, dimetil butadieno y divinilbenceno.

El polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado, que preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número (M_n) ≤ 10000 g/mol se puede sintetizar a partir de uno o más monómeros insaturados.

15 Ejemplos de dichos polímeros de bajo peso molecular son

- polibutadienos, especialmente donde las diferentes microestructuras en la cadena del polímero, es decir, 1,4-cis, 1,4- trans y 1,2-(vinil) están predominantemente en la configuración 1, 2- (vinilo)
- copolímeros de butadieno y estireno que tienen 1,2- (vinilo) en la cadena de polímero.

20 Un polímero de bajo peso molecular preferido es polibutadieno, en particular un polibutadieno que tiene más de 50.0% en peso del butadieno en la configuración 1,2-(vinilo).

25 El polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) puede contener más de un monómero bifuncionalmente insaturado y/o polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado. Incluso la cantidad más preferida de monómero(s) bifuncionalmente no saturado y polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente no saturado en el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) es 0.01 a 10.0% en peso con base en dicho polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP).

Como se indicó anteriormente se prefiere que se utilicen el monómero(s) bifuncionalmente no saturado y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente no saturado en la presencia de un agente que forma radicales libres térmicamente en descomposición.

30 Los peróxidos son agentes que forman radicales libres térmicamente en descomposición preferidos. Más preferiblemente los agentes que forman radicales libres térmicamente en descomposición se seleccionan del grupo que consiste de peróxido de acilo, peróxido de alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato.

en particular se prefieren los siguientes peróxidos enumerados:

Peróxidos de acilo: peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 3-metoxibenzoilo y/o peróxido de metil benzoilo;

35 Peróxidos de alquilo: peróxido de alil t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxibutano), 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, valerato de n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi), peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo, peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo, 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano, peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de t-butilo peróxido y/o peróxido de 1-hidroxibutil n-butilo;

40 Perésteres y carbonatos de peroxi: peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, perazelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, perthalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4- nitro cumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitro-perbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbicyclo-(2,2,1)heptano, perbutirato de t-butil-4-carbometoxi, percarboxilato de t-butilciclobutano, peroxycarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t-butilciclopropano, percinnamato de t-butildimetilo, perbenzoato de t-butil-2-(2,2-difenilvinilo), perbenzoato de t-butil-4-

5 metoxi, t-butilperbenzoato, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, pertoluoato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, t-butil-2-propilperpenteno-2-oato, percarboxilato de t-butil-1-metilciclopropilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, percarboxilato de t-butil-N-succinimido, percrotonato de t-butilo, ácido t-butil permaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato t-butilo y/o perpropionato de t-butilo; o mezclas de estos agentes que forman radicales libres mencionados anteriormente.

10 El polipropileno no modificado (A) para preparar dicho polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene preferiblemente un MFR₂ (230° C) en un rango de 0.05 a 45.00 g/10 min. Más preferiblemente el MFR₂ (230° C) está en un rango de 0.05 a 35.00 g/10 min en caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un homopolímero. Por otro lado el MFR₂ (230° C) está en un rango de 0.05 a 45.00 g/10 min en el caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un copolímero.

Preferiblemente el polipropileno no modificado (A) es un homopolímero.

15 La expresión homopolímero de propileno como se utiliza a través de la presente invención se relaciona con un polipropileno que consiste substancialmente, es decir de más de 99.5% en peso, aún más preferiblemente de por lo menos 99.7% en peso, como de por lo menos 99.8% en peso, de unidades de propileno. En una realización preferida solo las unidades de propileno en el homopolímero de propileno son detectables. El contenido de comonomero se puede determinar con espectroscopia infrarroja FT, tal como se describe a continuación en los ejemplos.

20 Preferiblemente el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) se produce a partir del polipropileno no modificado (A) como se definió anteriormente bajo condiciones de proceso como se define en detalle adelante.

Como un componente de polímero adicional se requiere un polipropileno viscoso. Como se indicó anteriormente ese polipropileno (B) debe ser químicamente diferente al copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Por supuesto el propileno (B) también es preferiblemente químicamente diferente al polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP).

25 Una diferencia esencial entre el polipropileno (B) y el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) es que el polipropileno (B) es un polipropileno no ramificado mientras que el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) muestra una estructura de ramificación. En otras palabras el polipropileno (B) tiene preferiblemente un mayor índice de ramificación g' en comparación con el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), más preferiblemente el índice de ramificación g' del polipropileno (B) es por lo menos 0.95, como
30 1.0. Una característica específica adicional entre el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) y el polipropileno (B) es preferiblemente el contenido de gel expresado en la cantidad de la fracción de xileno insoluble caliente (XHI). De acuerdo con lo anterior el polipropileno (B) tiene un contenido de gel por debajo de 0.15% en peso, más preferiblemente no tiene contenido de gel detectable. Una diferencia adicional entre el polipropileno (B) y el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) es preferiblemente que difieren en el índice de fluidez MFR₂ (230° C), es decir el polipropileno (B) tiene un mayor MFR₂ (230° C) que el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP).
35

La diferencia entre el polipropileno (B) y el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es preferiblemente que difieren en el índice de fluidez MFR₂ (230° C), es decir el polipropileno (B) tiene un más alto MFR₂ (230° C) que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP). De acuerdo con lo anterior se aprecia que el polipropileno (B) tiene un
40 MFR₂ (230° C) de por lo menos 400 g/10 min, más preferiblemente por lo menos 430 g/10 min, por lo menos 450 g/10 min, todavía más preferiblemente por lo menos 800 g/10 min, aproximadamente 1,200 g/10 min. Por otro lado el polipropileno (B) no debe ser viscoso para no deteriorar la rigidez de la lámina final. De acuerdo con lo anterior se aprecia que el polipropileno (B) tiene un MFR₂ (230° C) en el rango de 400 a 3,000 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 420 a 2,000 g/10 min, como 440 a 1,500 g/10 min.

45 Adicionalmente es deseable que la distribución de peso molecular (MWD) sea bastante baja. De acuerdo con lo anterior se prefiere que la Mw/Mn (MWD) del polipropileno (B) esté por debajo de 4.5, según se desde 0.5 hasta 4.5, más preferiblemente por debajo de 4.0, como desde 0.5 a 4.0.

Adicionalmente se aprecia que el polipropileno (B) tiene fracción de xileno soluble fría (XCS) de no más de 5.0% en peso, como 0.5 a 4.5% en peso, más preferiblemente de no más de 3.5% en peso, como 0.5 a 3.0% en peso.

50 El polipropileno (B) como se define a través de la presente invención se puede obtener mediante reducción de viscosidad como se define en detalle adelante o mediante polimerización de propileno por ejemplo en la presencia de un catalizador de metaloceno. Un polipropileno adecuado obtenido mediante tecnología de polimerización de metaloceno es el producto comercial MF650W de Basell. Sin embargo se aprecia en la presente solicitud que el polipropileno en particular se obtiene mediante reducción de viscosidad.

De acuerdo con lo anterior, para alcanzar el rango de MFR deseado, el polipropileno (B) se prepara normalmente al polimerizar propileno y comonomeros opcionales a un relativamente alto peso molecular, que luego se trata con peróxido para reducir su peso molecular a un promedio deseado ("sometido a reducción de viscosidad"). De acuerdo con lo anterior el polipropileno (B) preferiblemente un polipropileno sometido a reducción de viscosidad.

- 5 Más preferiblemente el polipropileno inicial utilizado para la preparación del polipropileno (B) se escoge de tal manera que la relación de reducción de viscosidad (MFR₂ final (230° C)/ MFR₂ inicial (230° C)) es 3.5 a 40.0, más preferiblemente 4.0 a 30.0, en donde "MFR₂ inicial (230° C)" es el MFR₂ (230° C) del polipropileno antes de reducción de viscosidad y "MFR₂ final (230° C)" es el MFR₂ (230° C) del polipropileno (B).

La preparación del polipropileno (B) se definirá en más detalle adelante.

- 10 Adicionalmente, el polipropileno (B) puede ser un copolímero de propileno, como un copolímero de propileno aleatorio (B') o un homopolímero de propileno (B''), se prefiere el último. En el caso de que el polipropileno (B) sea un copolímero de propileno aleatorio (B'), el copolímero (B') comprende preferiblemente unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina C₂ a C₂₀, preferiblemente por lo menos otra α -olefina C₂ a C₁₀. De acuerdo con lo anterior dicho copolímero de propileno aleatorio (B') comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en donde se prefieren etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Se prefiere en particular que dicho copolímero de propileno aleatorio (B') consista de unidades derivadas de propileno y etileno. La cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C₂ a C₂₀ diferentes de propileno en el copolímero de propileno aleatorio (B') está en el rango de 1.0 a 7.0% en peso, más preferiblemente 1.5 a 6.0% en peso, aún más preferiblemente 2.0 a 5.5% en peso.

Preferiblemente el polipropileno (B) es isotáctico. De acuerdo con lo anterior se aprecia que el polipropileno (B) tiene una concentración pentada bastante alta, es decir mayor del 90% en moles, más preferiblemente mayor del 92% en moles, aún más preferiblemente mayor del 93% en moles y todavía más preferiblemente mayor del 95% en moles, como mayor del 99% en moles.

- 25 Adicionalmente se prefiere que la composición de polipropileno que es parte de la lámina soplada por extrusión de la invención comprenda un clarificador (C) que comprende por lo menos un agente de α -nucleación (N). De esta manera ya que los agentes de β -nucleación influyen de forma negativa el efecto de α -nucleación (del agente de α -nucleación) se prefiere que el clarificador (C), la composición de polipropileno, y/o la lámina soplada por extrusión final esté (estén) (esencialmente) libres de agentes de β -nucleación. De esta manera incluso más preferiblemente el clarificador (C) consiste de por lo menos un agente de α -nucleación (N). De acuerdo con lo anterior el clarificador (C) puede comprender, preferiblemente consistir de, uno, dos o tres agente(s) de α -nucleación (N). Sin embargo se aprecia que el clarificador (C) sea un agente de α -nucleación (N).

En principio, se puede utilizar cualquier agente de α -nucleación (N).

Ejemplos de agentes de α -nucleación adecuados se seleccionan del grupo que consiste de

- 35 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituido con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), nonitol, 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y
- 40 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metilenobis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o alhidroxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.

Dichos aditivos están generalmente disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 4th Edition, Hanser Publishers, Munich, 1993.

- 45 El contenido de agente de nucleación de la composición de polipropileno es preferiblemente hasta 5% en peso. En una realización preferida, la composición de polipropileno de la presente invención contiene desde 0.001 hasta 1.0% en peso, preferiblemente desde 0.005 hasta 0.60% en peso, de una α -nucleación, en particular dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilideno sorbitol) o un derivado de dibencilidenosorbitol, preferiblemente dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol) y/o nonitol, 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol.

50

La α -nucleación más preferida es nonitol,1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol. De acuerdo con lo anterior en una realización especialmente preferida el clarificador (C) comprende, incluso más preferido consiste de, nonito1,1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol.

5 En el caso de que los agentes de α -nucleación sean agentes de α -nucleación poliméricos seleccionados del grupo que consiste de polímeros de vinilcicloalcano y polímeros de vinilalcano, estos agentes de nucleación poliméricos se llevan a cabo mediante una técnica de reactor especial, donde el catalizador de polimeriza previamente con monómeros como por ejemplo vinilciclohexano (VCH), o al mezclar la composición de polipropileno son el polímero de vinilcicloalcano o polímero de vinilalcano. Estos métodos se describen en mayor detalle en por ejemplo los documentos EP 0 316 187 A2 y WO 99/24479

10 Para obtener especialmente buenos resultados los componentes requeridos como se definió anteriormente pueden estar presentes en cantidades específicas dentro de la nueva composición de polipropileno de la lámina soplada por extrusión de la invención. De esta manera se prefiere que la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención comprende

15 (a) 50.0 a 92.0% en peso, más preferiblemente 60.0 a 90.0% en peso, todavía más preferiblemente 65.0 a 90.0% en peso, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),

(b) 5.0 a 26.0% en peso, más preferiblemente 6.0 a 18.0% en peso, todavía más preferiblemente 6.5 a 16.0% en peso, del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP),

(c) 1.0 a 15.0% en peso, más preferiblemente 1.5 a 17.0 % en peso, todavía más preferiblemente 2.0 a 10.0% en peso, del polipropileno (B), y

20 (d) 0.01 a 5.0% en peso, más preferiblemente 0.02 a 1.0% en peso, todavía más preferiblemente 0.03 a 0.7% en peso, del clarificador (C), con base en la composición de polipropileno total.

25 La composición de polipropileno de la lámina soplada por extrusión de la invención puede comprender componentes adicionales. Sin embargo se prefiere que la composición de polipropileno comprenda como componentes de polímero solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el polipropileno (B) y el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) como se definió anteriormente. De acuerdo con lo anterior las cantidades del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el polipropileno (B), el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) y el clarificador (C) pueden no resultar en 100% en peso con base en la composición de polipropileno total. De esta manera la parte restante hasta 100.0% en peso se puede lograr mediante aditivos adicionales conocidos en la técnica. Sin embargo esa parte restante no deberá ser mayor de 10.0% en peso dentro de la composición total. Por ejemplo la composición de polipropileno de la invención puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de estabilizadores, captadores de ácido, lubricantes, rellenos, agentes antiestáticos, plastificantes, colorantes, pigmentos o retardantes de llama. En general, estos se incorporan durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización.

35 Adicionalmente, como ya se indicó anteriormente la lámina soplada por extrusión comprende como una composición de polímero solo las composiciones de polipropileno como se define en la presente invención. De esta manera la lámina soplada por extrusión puede comprender aditivos adicionales pero no polímeros adicionales como aquellos que son parte de la composición de polipropileno.

40 En una realización preferida la lámina soplada por extrusión comprende por lo menos 80.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 90.0% en peso, todavía más preferiblemente por lo menos 95.0% en peso, aún más preferiblemente consiste de, la composición de polipropileno como se define en la presente invención. De esta manera se prefiere especialmente que la lámina soplada por extrusión comprenda como componentes de polímero solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el polipropileno (B) y el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMSPP) como se define en la presente invención y adicionalmente dicha lámina soplada por extrusión contiene de la composición de polipropileno como se define en la presente invención por lo menos 80.0% en peso, más preferiblemente por lo menos 90.0% en peso, todavía más preferiblemente por lo menos 95.0% en peso, aún más preferiblemente dicha lámina soplada por extrusión consiste de la composición de polipropileno como se define en la presente invención.

50 La presente invención también se dirige al uso de la composición de polipropileno definida anteriormente. De acuerdo con lo anterior la composición de polipropileno como se define en la presente invención se utiliza para la preparación de una lámina soplada por extrusión.

Adicionalmente la presente invención se dirige a un material de empaque que comprende la lámina soplada por extrusión de la presente invención

en lo siguiente, se describe en más detalle la preparación de la composición de polipropileno de la invención.

Los componentes individuales utilizados para la composición de polipropileno que es parte de la lámina soplada por extrusión de la invención son concomidos por el experto en la técnica y por lo tanto se pueden producir fácilmente por la información proporcionada aquí.

- 5 Por ejemplo se puede preparar el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) como se define en la presente invención al polimerizar, en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, propileno opcionalmente junto con por lo menos otra α -olefina C_2 a C_{20} (comonómeros), en la presencia de un catalizador de polimerización para producir una parte del copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Esta parte luego se transfiere a un reactor de fase de gas posterior, en donde en el reactor de fase de gas se hace reaccionar propileno en presencia de otro α -olefina(s)
- 10 C_2 - C_{20} seleccionada adecuadamente (comonómeros) con el fin de producir una parte adicional en presencia de la producto de reacción de la primera etapa. Esta secuencia de reacción proporciona una mezcla de reactor de las partes (i) y (ii) que constituye un copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Por supuesto, es posible por la presente invención que la primera reacción se lleve a cabo en un reactor de fase de gas mientras que la segunda reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle. Adicionalmente, también es posible invertir el orden de las partes productoras de (i) y (ii), que se han descrito anteriormente en el orden de primera parte de producción (i) y luego la parte de producción (ii). El proceso discutido anteriormente, que comprende por lo menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona etapas de reacción fácilmente controlables que permiten la preparación de una mezcla de reactor deseada. Las etapas de polimerización se pueden ajustar, por ejemplo, al seleccionar apropiadamente la carga de monómeros, carga de comonómero, carga de hidrógeno, temperatura y presión con el fin de ajustar adecuadamente las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. En particular, es posible obtener una multimodalidad, preferiblemente la bimodalidad, del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), con respecto al comonómero, como etileno, la distribución así como con respecto a los pesos moleculares y valores MFR₂ (230°C) durante dichos procedimientos de polimerización de múltiples etapas.
- 15 20
- 25 Dicho proceso se puede llevar a cabo utilizando cualquier catalizador adecuado para la preparación del copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Preferiblemente, el proceso como se discutió anteriormente se lleva a cabo utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento (el llamado catalizador del tipo de cuarta y quinta generación para diferenciar del bajo rendimiento, los así denominados catalizadores de Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador Ziegler-Natta adecuado para emplear de acuerdo con la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y por lo menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente por lo menos un donador externo). Preferiblemente, el componente catalizador es un componente de catalizador con base en Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto con base en Al-alkilo. Los catalizadores adecuados, en particular, se describen en los documentos US 5,234,879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.
- 30 35
- Los donadores externos preferidos son los donadores a con base en silano conocidos, tales como dicitopentil dimetoxi silano o ciclohexilo metildimetoxi silano.

Una realización de un proceso como se mencionó anteriormente es un proceso en fase gas-bucle, tal como el desarrollado por Borealis, conocido como tecnología Borstar®, descrito por ejemplo en los documentos EP 0 887 379 A1 y WO 92/12182.

- 40 Con respecto al proceso de fase de gas-suspensión preferido mencionada anteriormente, se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones del proceso.

Temperatura de 40 a 110° C, preferiblemente entre 60 y 100° C, en particular entre 80 y 90° C, con una presión en el rango de 20 a 80 bar, preferiblemente 30 a 60 bar, con la opción de agregar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización de suspensión, que preferiblemente se lleva a cabo en un reactor de bucle, luego se transfiere al reactor de fase de gas posterior, en donde la temperatura preferiblemente está dentro del rango de 50 a 130° C, más preferiblemente 80 a 100° C, a una presión en el rango de 5 a 50 bar, preferiblemente 15 a 35 bar, de nuevo con la opción de agregar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular.

45

El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En realizaciones, el tiempo de residencia en la reacción en suspensión, por ejemplo el reactor de bucle, está en el rango de 0.5 a 5 horas, por ejemplo 0.5 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en el reactor de fase de gas generalmente será de 1 a 8 horas.

50

Las propiedades del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) producido con el proceso descrito anteriormente se pueden ajustar y controlar con las condiciones del proceso, como se conoce por el experto, por ejemplo por uno o más de los siguientes parámetros del proceso: temperatura, carga de hidrógeno, carga de comonómero, carga de

propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, dividido entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

El polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) preferiblemente se obtiene mediante un proceso como se describe en los documentos EP 0 879 830 A1 y EP 0 890 612 A2. Ambos documentos se incluyen aquí como referencia. De acuerdo con lo anterior el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) se produce al

(a) mezclar

(i) un homopolímero de propileno no modificado y/o copolímero (A) como se definió anteriormente, preferiblemente un homopolímero de propileno no modificado con un peso molecular promedio ponderado (M_w) de 500,000 a 1,500,000 g/mol,

10 (ii) desde 0.05 hasta 3% en peso con base en los componentes de (i) y (ii), de un peróxido selecciona del grupo que consiste de peróxido de acilo, peróxido e alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato, y

(iii) opcionalmente diluido con solventes inertes,

b) calentar hasta 30 a 100° C, preferiblemente hasta 60 a 90° C,

15 (c) adsorción de monómeros bifuncionales volátiles, preferiblemente monómeros multifuncionales eilénicamente insaturados, como dienos C_4 a C_{10} y/o compuestos de divinilo C_7 a C_{10} , por el homopolímero de propileno no modificado y/o copolímero (A), preferiblemente homopolímero de propileno no modificado (A), desde la fase de gas a una temperatura de 20 a 120° C, preferiblemente de 60 a 100° C, donde la cantidad de los monómeros bifuncionalmente insaturados absorbidos es desde 0.01 hasta 10.00% en peso, preferiblemente desde 0.05 hasta 2.00% en peso, con base en el homopolímero de propileno (A),

20 (d) calentar y fundir la composición de polipropileno en una atmósfera que comprende gas inerte y/o los monómeros bifuncionales volátiles, desde la temperatura de absorción hasta 210° C, después de lo cual los generadores de radicales libres se descomponen y luego

(e) calentar el fundido hasta 280° C con el fin de eliminar los monómeros que no han reaccionado y productos de descomposición, y

25 (f) aglomerar el fundido.

El proceso para producir el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) es preferiblemente un método continuo, realizado en reactores continuos, mezcladores, amasadoras y extrusoras. Sin embargo también es factible la producción en forma de tanda del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP).

30 Los tiempos de absorción τ prácticos de los monómeros bifuncionales volátiles varían desde 10 a 1000 s, donde se prefieren los tiempos de absorción τ de 60 a 600.

Como se mencionó anteriormente, el polipropileno (B) se obtiene preferiblemente por reducción de viscosidad en una manera bien conocida por los expertos en la técnica. Preferiblemente, se realiza como sigue: un polímero de propileno en forma de partículas, por ejemplo, en hojuelas o granulado "como polimerizado", se ha rociado sobre o mezclado con, un prodegradante o fuente generadora de radicales libres, por ejemplo, un peróxido en forma líquida o en polvo o se absorbe en y/o en un portador, por ejemplo, concentrado de polipropileno /peróxido. Los agentes de reducción de viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi) hexano (DHBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5- bis (terc-butil-peroxi) hexano-3 (DYBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo, (DCUP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), di- terc-butil-peróxido (DTBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Trigonox B y Luperox Di), tert-butilcumil-peróxido (Bcup) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (tert-butilperoxi- isopropil) benceno (DIPP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Perkadox 14S y Lupperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se van a emplear de acuerdo con la presente invención son en principio conocidas por el experto en la técnica y se pueden calcular fácilmente sobre la base de la cantidad de polipropileno que se va a someter a reducción de viscosidad, el valor de MFR_2 (230° C) del polipropileno que se va a someter a r educción de viscosidad y el MFR_2 objetivo deseado (230° C) del polipropileno (B) que se va a obtener. De acuerdo con lo anterior, las cantidades típicas de agente de reducción de viscosidad de peróxido son desde 0.005 hasta 0.5% en peso, más preferiblemente 0.01 a 0.2% en peso, con base en la cantidad de polímero de propileno empleada. El polímero de propileno y peróxido de propileno o concentrado de polímero/ de peróxido se introduce en un medio para plastificar térmicamente o mezclar el fundido y transportar la mezcla, por ejemplo, un extrusor a temperatura elevada. El tiempo de residencia y la temperatura se controlan en relación con el peróxido de particular seleccionado

(es decir, con base en la vida media del peróxido a la temperatura de proceso del extrusor) para efectuar el grado deseado de degradación de la cadena de polímero.

Adicionalmente, la composición de polímero de acuerdo con la presente invención se pueden preparar al mezclar los componentes dentro de dispositivos de mezcla de fundido adecuados para la preparación de compuestos poliméricos, que incluyen, en particular, extrusores de extrusores de tornillo individuales, así como extrusores de doble tornillo. Otros dispositivos de mezcla de fundido adecuados incluyen extrusores planetarios y co-amasadoras de un solo tornillo. Especialmente se prefieren extrusores de doble tornillo que incluyen alta intensidad de mezclado y amasado de secciones. Las temperaturas de fusión adecuadas para preparar las composiciones están en el rango de 170 a 300° C, preferiblemente en el rango de 200 a 260° C y con un rendimiento de 10 a 500 kg/h y una velocidad de tornillo de 50 a 200 rpm.

Para la preparación de la lámina se aplica un proceso de soplado de extrusión como se conoce en la técnica. La lámina de la presente invención se produce preferiblemente primero mediante la extrusión de la composición de polipropileno a través de una boquilla circular, seguido por la expansión "similar a burbuja". La lámina soplada de acuerdo con esta invención, por ejemplo, se produce en un extrusor de un solo tornillo con un diámetro de barril de 70 mm y una boquilla de sección redonda de 200 mm con 1.2 mm de abertura de boquilla en combinación con un anillo de enfriamiento monolip y enfriamiento de burbuja interno (IBC). La temperatura de fusión es preferiblemente de 210° C en la boquilla; la temperatura del aire de enfriamiento se mantiene preferiblemente a 15° C y la relación de soplado (BUR) es preferiblemente de 1: 1.5 o menos. Más preferiblemente, una relación de soplado típica (BUR) de la lámina soplada de la invención es 1: 1.5 a 1: 5, aún más preferiblemente la relación de soplado es de 1: 2 a 1: 4.

Más aún, se prefiere que un grosor de lámina se ajuste a través de la relación entre la salida del extrusor, velocidad de despegue y relación de soplado (BUR). De acuerdo con lo anterior, se apreciará que la lámina soplada por extrusión de la presente invención tenga un espesor que no exceda 200 µm, preferiblemente tenga un grosor en el rango de 20 a 200 µm, como 20 a 100 µm.

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación.

25 EJEMPLOS

1. Definiciones/Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención, así como para los ejemplos a continuación a menos que se defina lo contrario.

Cuantificación de isotacticidad de polipropileno mediante espectroscopia de ¹³C RMN

La isotacticidad se determina mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear cuantitativa ¹³C (RMN) después de asignación básica como por ejemplo, en: V. Busico and R. Cipullo, Progress in Polymer Science, 2001, 26, 443-533. los parámetros experimentales se ajustan para asegurar la medición de los espectros cuantitativos para esta tarea específica como por ejemplo en: S. Berger and S. Braun, 200 and More NMR Experiments: A Practical Course, 2004, Wiley-VCH, Weinheim. Las cantidades se calcularon utilizando relaciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos en una forma conocida en la técnica. La isotacticidad se determina a nivel de pentada es decir, fracción mmmm de la distribución de pentada.

El peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio ponderado (M_w) y distribución de peso molecular (MWD) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) utilizando el instrumento Waters Alliance GPCV 2000 con un viscosímetro en línea. La temperatura del horno es de 140° C. Se utiliza triclorobenceno como solvente (ISO 16014).

Aleatoriedad

En las mediciones de FTIR, las láminas de 250 de mm de grosor se moldearon por compresión a 225° C y se investigaron en un instrumento de FTIR Perkin-Elmer System 2000. El área del pico de etileno (760 a 700 cm^{-1}) se utilizó como una medida del contenido total de etileno. La banda de absorción de la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno), se produce a 733 cm^{-1} . Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm^{-1} . En general, un resalto que corresponde a series más largas de etileno se observa para los copolímeros aleatorios. La calibración para el contenido total de etileno con base en el área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) con base en la altura de pico a 733 cm^{-1} se hizo por RMN ¹³C. (Thermochemica Acta, 66 (1990) 53-68).

50 Aleatoriedad = contenido de etileno aleatorio (-P-E-P-)/el contenido total de etileno x 100%

El MFR₂ (230°C) se mide de acuerdo con ISO 1133 (230° C, 2.16 kg de carga).

5 La temperatura de fusión T_m y temperatura de cristalización T_c se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido Mettler TA820 (DSC) sobre muestras de 3 ± 0.5 mg de acuerdo con ISO 11357-3: 1999. Las temperaturas de cristalización y fusión se obtienen durante exploraciones de enfriamiento y calentamiento 10° C /min entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y exotermas, mientras que las entalpías de fusión y cristalización se tomaron como las integrales bajo estos picos. Las composiciones de acuerdo con la presente invención normalmente muestran por lo menos dos puntos de fusión distintos con claramente diferentes entalpías de fusión, el T_m (1), inferior, normalmente hace significativamente más del 50% de la entalpía de fusión total. La diferencia de acuerdo la fórmula (I) entonces se calcula como T_m (1) - T_c.

10 El contenido de etileno se mide con espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN. Al medir el contenido de etileno en polipropileno, una lámina delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) se preparó por prensado en caliente. El área de picos de absorción 720 y 733 cm⁻¹ se midió con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró por los datos del contenido de etileno medidos por ¹³C-RMN.

15 El contenido de una cualquiera de las α-olefinas C₄ a C₂₀ se determina con ¹³C-RMN; bibliografía: "IR-Spektroskopie für Anwender"; Wiley-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", Wiley-VCH, 1997.

La densidad se mide de acuerdo con ISO 1183-187. La preparación de la muestra se realiza mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2: 2007

20 El xileno soluble en frío de (XCS, % en peso): El contenido de xileno soluble en frío (XCS) se determina a 23°C de acuerdo con ISO 6427.

Se supone que el contenido de gel es idéntico a la fracción de xileno insoluble en caliente (XHI), que se determina mediante la extracción de 1 g de muestra de polímero finamente cortado con 350 ml de xileno en un extractor Soxhlet durante 48 horas a la temperatura de ebullición. La cantidad sólido restante se seca a 90°C y se pesó para determinar la cantidad de insolubles.

25 Factor de endurecimiento por deformación:

30 La viscosidad extensional uniaxial ($\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$) se obtuvo de mediciones de flujo extensional uniaxial, realizadas en un Anton Paar MCR 501 acoplado con el dispositivo de extensión Sentmanat (SER-1). La temperatura para las mediciones del flujo extensional uniaxial se fijaron en 180°C, aplicando tasas de extensión que varían desde 0.3 s⁻¹ hasta 10 s⁻¹ en un rango de deformación Hencky de 0.5 a 3.5. Particularmente se tuvo cuidado para la preparación de las muestras para el flujo extensional. Las muestras que tienen un espesor de 0.6 mm se prepararon por moldeo por compresión a 230° C seguido por enfriamiento lento a aproximadamente de 2° C/min hasta temperatura ambiente (no se utilizaron refrigeración por aire o agua forzada). Este procedimiento permitió obtener así muestras en forma de pozos libres de tensiones residuales. La muestra se dejó durante algunos minutos a la temperatura de ensayo de 180° C para asegurar la estabilidad térmica, antes de llevar a cabo las mediciones de flujo extensional uniaxial.

El factor de endurecimiento por deformación se define por la fórmula (II)

$$SHF = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\eta_{LVE}^+(t)} = \frac{\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})}{3\eta^+(t)}$$

en donde,

$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ es la viscosidad extensional uniaxial; y

40 $\eta_{LIVE}^+(t)$ es tres veces el tiempo de viscosidad de corte dependiente ($\eta^+(t)$) en el rango lineal de deformación.

La determinación de la envoltura viscoelástica lineal en extensión $\eta_{LIVE}^+(t)$ utilizando IRIS Rheo Hub 2008, requiere el cálculo del espectro de tiempo de relajación discreta de los datos de módulo de almacenamiento y

5 pérdida (G' , G'' (ω)). Los datos viscoelásticos lineales (G' , G'' (ω)) se obtuvieron mediante mediciones de barrido de frecuencia llevadas a cabo a 180° C, en un Anton Paar MCR 300 acoplado con placas paralelas de 25 mm. Los principios de cálculo subyacentes utilizados para la determinación del espectro de relajación discreta se describen en Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28:511519 (1989).

El IRIS RheoHub 2008 expresa el espectro de tiempo de relajación como una suma de modos N Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

en donde g_i y λ_i son los parámetros de material que resultan del cálculo del espectro y G_e es el módulo de equilibrio para el polipropileno isotáctico.

10 La elección para el número máximo de modos, N utilizado para la determinación del espectro de relajación discreta, se llevó a cabo al utilizar la opción "óptima" de IRIS RheoHub 2008. El módulo equilibrio G_e se fijó en cero. El montaje no lineal utilizado para obtener la envoltura viscoelástica lineal en extensión $(\eta_{LIVE}^+(t))$ se realizó sobre IRIS Rheo Hub 2008, utilizando el modelo de Doi-Edwards.

15 La turbidez se determina de acuerdo con ASTM D 1003-00 sobre las láminas sopladas por extrusión con un grosor de 40 μ m.

El brillo se determina de acuerdo con DIN 67530 sobre las láminas sopladas por extrusión con un grosor de 40 μ m en un ángulo de 20°.

2. Preparación de los ejemplos

20 Los componentes se mezclaron de acuerdo con la tabla 2. Para la estabilización de los materiales se ha utilizado un paquete de aditivo convencional como 0.2% en peso de Irganox B225 (tanda maestra de antioxidante suministrado por Ciba Specialty Chemicals, Suiza) y 0.05% en peso de Ca- estearato (CAS-No. 1592-23-0). La mezcla se realizó en una extrusor de doble tornillo (PRISM TSE24 relación L/D 40) con dos segmentos de alta intensidad de mezcla a temperaturas entre 190 y 240° C a un rendimiento de 10 kg/h, y una velocidad de tornillo de 50 rpm. El material se extruyó a dos boquillas circulares de 3 mm de diámetro en un baño de agua para la solidificación de hebra y luego se granuló y se secó. Las láminas se hicieron sobre la línea de lámina soplada W&H Monolayer (un extrusor de 70 mm, rendimiento (total) 60 kg/hora, diámetro de boquilla 200 mm, espacio de boquilla 1.2 mm, relación de soplado de 1: 2.5) con los siguientes parámetros de procesamiento:

Tabla 1: Parámetros de Procesamiento

T(fundido)	°C	240
V(tornillo)	rpm	70
V(línea)	m/min	15
d(FL)*	mm	600

30 Tabla 2: Composiciones de polipropileno

	R-PP	HMS	PP	α -1
	[g]	[g]	[g]	[ppm]
CE 1	100.00	-	-	4000

ES 2 585 802 T3

CE 2	95.00	-	5.00	4000
IE 1	87.50	7.50	5.00	4000

R-PP: es el copolímero de etileno propileno aleatorio comercial "RB709CF" de Borealis con un contenido de etileno de 4.5% en peso, un MFR₂ (230°C) de 1.5 g/10 min, una densidad de 901 kg/m³ y fracción soluble en frío de xileno (XCS) de 8.5% en peso.

HMS: es el polipropileno de alta resistencia a la fusión comercial Daploy™ WB180HMS de Borealis basado en un homopolímero de propileno, en donde el polipropileno de alta resistencia a la fusión Daploy™ WB180HMS tiene una densidad de 905 kg/m³, un punto de fusión de 165°C, MFR₂ (230°C) de 6.0 g/10 min, una resistencia a la fusión de 11.5 cN a una velocidad máxima de 242 mm/s, una fracción de xileno soluble fría (XCS) de 2.5% en peso y un índice de ramificación g' de 0.64.

PP: es la reducción de viscosidad de polipropileno comercial "HL504FB" de Borealis con un MFR₂ (230°C) de 450 g/10 min

α-1: es el agente α-nucleación comercial Millad NX8000 (Nonitol, 1,2,3, -trideoxi- 4,6: 5,7-bis-O - [(4-propilfenil) metileno] -nonitol)

Tabla 3: Propiedades de las composiciones de polipropileno

		CE 1	CE 2	E 1
MFR	[g/10min]	1.5	4.0	3.2
Tom(1)	[°C]	136	137	136
Hm(1)	[J/g]	94	96	86
Tm(2)	[°C]	-	-	156
Hm(2)	[J/g]	-	-	10
Tc	[°C]	122	120	124
SHF**	[-]	0.9	0.8	1.5
XCS	[% en peso]	7.0	6.8	6.6

"MFR" es MFR₂ (230°C)

** SHIF Es el factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido en un índice de deformación de 3.0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3.0

Tabla 4: Propiedades de la lámina soplada por extrusión

		CE 1	CE 2	E 1
MFR	[g/10min]	1.5	4.0	3.2
SHF**	[-]	0.9	0.8	1.5
Turbidez	[%]	4.6	6.7	4.5

ES 2 585 802 T3

Brillo interno	[%]	60	79	76
Brillo externo	[%]	59	81	79
<i>Prueba de tensión (MD)</i>				
Módulo	[MPa]	923	793	847
Límite de elasticidad	[MPa]	27.7	25.7	25.7
Extensión en rendimiento	[%]	9.6	10.4	9.9
Extensión de ruptura	[%]	680	620	650
<i>Prueba de tensión (TD)</i>				
Módulo	[MPa]	910	799	838
Límite de elasticidad	[MPa]	25.2	23.0	23.5
Extensión en rendimiento	[%]	8.2	8.5	8.0
Extensión de ruptura	[%]	680	700	720
"MFR" es MFR ₂ (230°C)				
** SHIF Es el factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido en un índice de deformación de 3.0 s ⁻¹ y una deformación de Hencky de 3.0				

REIVINDICACIONES

1. Lámina soplada por extrusión que comprende una composición de polipropileno, dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno aleatorio (R-PP), un polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP), un polipropileno (B) y opcionalmente un clarificador (C), en donde
- 5 (a) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y por lo menos otra α -olefina C_2 a C_{20} ,
- (b) el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' de menos de 1.0,
- (c) el polipropileno (B) tiene un MFR_2 (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 de por lo menos 400 g/10 min,
- (d) el clarificador (C) comprende por lo menos un agente de α -nucleación (N), y
- 10 en donde adicionalmente
- (i) el índice de ramificación g' del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el índice de ramificación g' del polipropileno (B) son más altos que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP),
- 15 (ii) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) tiene más bajo índice de fluidez MFR_2 (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 que el polipropileno (B),
- (iii) la lámina soplada fundida por extrusión y/o la composición de polipropileno
- (α) cumple(n) la ecuación (I)
- $$T_m - T_c \leq 30 \quad (I)$$
- en donde
- 20 T_m es la temperatura de fusión [° C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_m de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3;
- T_c es la temperatura de cristalización [° C] de la lámina soplada fundida por extrusión o de la composición de polipropileno medida por DSC de acuerdo con ISO 11357-3;
- y/o
- 25 (β) tiene (tienen) un índice de fluidez MFR_2 (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 de 1.0 a 5.5 g/10 min.
2. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la lámina y/o la composición de polipropileno tiene (tienen)
- (a) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1.2 a 3.0 medido en un índice de deformación de 3.0 s^{-1} y una deformación de Hencky de 3.0, y/o
- 30 (b) un contenido de gel determinado como la fracción de xileno insoluble caliente (XHI) de igual o por debajo de 1.0% en peso
- y/o
- (c) una fracción de xileno soluble fría (XCS) de no más de 15.0% en peso.
3. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno no es mayor de 7.0% en peso en la lámina soplada por extrusión y/o en la composición de polipropileno.
- 35 4. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno está en el rango de 1.0 a 7.0% en peso en el copolímero de propileno aleatorio (R-PP).

5. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero de propileno aleatorio (RPP) tiene
- (a) una fracción de xileno soluble fría (XCS) determinada de acuerdo con ISO 6427 de no más de 15.0% en peso, y/o
- 5 (b) un MFR₂ (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 de no más de 4.5 g/10 min.
6. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3.5 a 30.0 medido en un índice de deformación de 3.0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3.0.
- 10 7. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) comprende unidades derivadas de
- (i) propileno y
- (ii) monómero(s) bifuncionalmente no saturado y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente no saturado.
- 15 8. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP) tiene
- (a) una fracción de xileno insoluble caliente (XHI) de no más de 1.0% en peso. y/o
- (b) un MFR₂ (230° C) medido de acuerdo con ISO 1133 de 1.0 a 10.0 g/10 min.
9. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno (B) es un homopolímero de propileno (H-PP).
- 20 10. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polipropileno (B) se ha sometido a reducción de viscosidad.
11. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la relación de reducción de viscosidad (MFR₂ final (230° C)/MFR₂ inicial (230° C)) del polipropileno (B) es 3.0 a 40.0.
- 25 12. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente(s) de α-nucleación (N) se seleccionan del grupo que consiste de
- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, y
- (ii) dibencilidenosorbitol y derivados de dibencilidenosorbitol sustituido con alquilo C₁-C₈, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.
- 30 13. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polipropileno comprende
- (a) 50.0 a 92.0% en peso del copolímero de propileno aleatorio (R-PP),
- (b) 5.0 a 26.0% en peso del polipropileno de alta resistencia a la fusión (HMS-PP),
- (c) 1.0 a 15.0% en peso del polipropileno (B), y
- 35 (d) 0.01 a 5.0% en peso del clarificador (C), con base en la composición de polipropileno total.
14. Lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha lámina soplada por extrusión comprende por lo menos 80% en peso, preferiblemente consiste de, dicha composición de polipropileno

15. Uso de una composición de polipropileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la preparación de una lámina soplada por extrusión, preferiblemente lámina soplada por extrusión enfriada con aire.

5 16. Material de empaque que comprende una lámina soplada por extrusión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 14.