

(12)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 599 819

61 Int. Cl.:

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

C08L 23/14 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

Т3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 25.03.2013 PCT/EP2013/056209

(87) Fecha y número de publicación internacional: 03.10.2013 WO13144061

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 25.03.2013 E 13711688 (5) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 10.08.2016 EP 2831168

(54) Título: Película sin orientar basada en polipropileno blando

(30) Prioridad:

29.03.2012 EP 12162119

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 03.02.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BERNREITNER, KLAUS; GAHLEITNER, MARKUS; GRUENBERGER, MANFRED y SANDHOLZER, MARTINA

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Película sin orientar basada en polipropileno blando

20

40

50

La presente invención se refiere a una nueva película sin orientar así como a su fabricación.

Hay una tendencia creciente en la industria del envasado de alimentos a usar recipientes de plástico, principalmente bolsas que contienen alimentos esterilizados o precocinados. Las bolsas flexibles herméticas ofrecen muchas ventajas con respecto a los envases de metal rígidos tales como tiempo de cocinado/esterilización más rápido, menos espacio de almacenamiento en anaqueles, eliminación más fácil, sabor mejorado del alimento, etc. Las bolsas típicas tienen una estructura de múltiples capas con poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, adhesivos, capas de barrera y externas. Se desea que el material de poliolefina confiera rigidez así como alta resistencia a impactos al material de envasado final.

La misma tendencia, es decir, el uso aumentado de materiales poliolefínicos, se observa también en la industria del envasado médico. De nuevo, el polímero debe conferir rigidez suficiente así como alta resistencia a impactos al material de envasado final. En el caso de las aplicaciones médicas, un requisito clave es la blandura más que la rigidez. Naturalmente estos productos médicos también deben poder esterilizarse.

Se sabe que la resistencia a impactos del polipropileno puede mejorarse dispersando una fase de caucho dentro de la matriz de polímero, obteniendo de ese modo una composición de polipropileno heterofásico. Un material de este tipo también se denomina "polipropileno modificado frente a impactos".

El documento EP 1428854 A1 describe una composición de propileno que comprende un copolímero de propileno al azar. El documento WO 2010/015539 A1 describe un polipropileno modificados frente a impactos útil para la preparación de recipientes que pueden esterilizarse.

Tal como se comentó anteriormente, se sabe que los polímeros de propileno heterofásicos (polímeros de propileno modificados frente a impactos) proporcionan alta resistencia a impactos si la cantidad de caucho disperso dentro de la matriz es suficientemente alta, por ejemplo en bolsas de fondo plano (*stand-up pouches*) normalmente de al menos el 10% en peso o incluso de al menos el 15% en peso.

Tal como se mencionó anteriormente, para algunas aplicaciones de envasado de alimentos tales como bolsas flexibles herméticas o algunas aplicaciones de envasado médico, es necesario un tratamiento de esterilización. Los procedimientos de esterilización más comunes son el uso de calor (vapor), radiación (radiación beta, electrones o radiación gamma) o compuestos químicos (habitualmente óxido de etileno). La esterilización con vapor de agua se lleva a cabo habitualmente en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130°C. Naturalmente, el tratamiento de un polímero en las condiciones de esterilización explicadas resumidamente antes puede afectar a sus propiedades finales.

Sin embargo, ha resultado que los sistemas heterofásicos convencionales cambian significativamente sus propiedades tras la esterilización. Normalmente, las propiedades ópticas así como las propiedades mecánicas resultan afectadas de manera indeseable.

35 Considerando los inconvenientes explicados resumidamente antes, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímero blanda con buen comportamiento frente a impactos y propiedades ópticas que puede usarse como material para películas sin orientar.

El hallazgo de la presente invención es proporcionar una película sin orientar de al menos una capa, dicha capa se basa principalmente en una composición que comprende un copolímero de propileno heterofásico y un elastómero basado en compuesto estirénico que tiene un contenido en estireno más bien bajo. Además el copolímero de propileno heterofásico usado debe tener un contenido en comonómero y un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) bastante alto, en el que la fracción soluble en xileno frío se caracteriza por un alto contenido en propileno.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a una película sin orientar que comprende al menos una capa (L1), 45 preferiblemente que comprende al menos tres capas (L1), (L2) y (L3) preferiblemente con el orden de apilamiento (L2)/(L1)/(L3), en la que dicha capa (L1) comprende al menos el 70% en peso de una composición de polímero (Co), dicha composición (Co) comprende

(a) un copolímero de propileno (A) que tiene

(a1) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,0 a 15,0 g/10 min,

- (a2) un contenido en comonómero en el intervalo de más del 7,5 al 16,5% en peso, y
- (a3) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 55,0% en peso,

en la que

5 (a4) el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 14,0 al 30,0% en peso,

У

- (b) (un) elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) que tiene(n) un contenido en estireno en el intervalo del 5 a igual o inferior al 15% en peso,
- 10 en la que el copolímero de propileno (A) tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 145 a 160°C.

Preferiblemente el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) es(son) preferiblemente un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o un caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno(SIS) (B-2).

- Por consiguiente, la presente invención se refiere preferiblemente a una película sin orientar que comprende al menos una capa (L1), preferiblemente que comprende al menos tres capas (L1), (L2) y (L3) preferiblemente con el orden de apilamiento (L2)/(L1)/(L3), en la que dicha capa (L1) comprende al menos el 70% en peso de una composición de polímero (Co), dicha composición (Co) comprende
 - (a) un copolímero de propileno (A) que tiene
- (a1) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,0 a 15,0 g/10 min,
 - (a2) un contenido en comonómero en el intervalo de más del 7,5 al 16,5% en peso, y
 - (a3) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 55,0% en peso,

en la que

25 (a4) el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 14,0 al 30,0% en peso,

У

30

35

(b) (un) elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) que son un copolímero de bloque de estirenoetileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o un caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), en la que el contenido en estireno en cada elastómero basado en compuesto estirénico (B) está en el intervalo del 5 a igual o inferior al 15% en peso,

en la que el copolímero de propileno (A) tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 145 a 160°C.

Más preferiblemente, la composición de polímero (Co) comprende como elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) sólo un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o un caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2). Por tanto, en particular se aprecia que la composición de polímero (Co) comprende como elastómeros basados en compuesto estirénico (B) o bien un caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2) o bien un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1), siendo este último especialmente preferido.

Además se aprecia que el copolímero de propileno (A) y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) es(son) los únicos componentes de polímero en la composición de polímero (Co) y/o en la capa (L1).

Por consiguiente se prefiere en particular que la composición de polímero (Co) y/o la capa (L1) según esta invención comprenda como los únicos componentes de polímero

- (i) el copolímero de propileno (A) y
- (ii) el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1).
- 5 En realizaciones preferidas adicionales de la presente invención la razón en peso de copolímero de propileno (A) y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) [(A)/(B)] está en el intervalo de 9/1 a 3/2.

Preferiblemente el copolímero de propileno (A) es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define en mayor detalle a continuación.

Se ha encontrado sorprendentemente que tales películas sin orientar tienen un bajo módulo de tracción, alta energía de penetración y buenas propiedades ópticas antes y después de la esterilización.

A continuación se describe la presente invención con más detalle.

La película sin orientar / capa (L1)

15

25

30

35

50

Se puede distinguir entre películas sin orientar y orientadas (véase por ejemplo el manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser). Las películas orientadas normalmente son películas orientadas monoaxial o biaxialmente, mientras que las películas sin orientar son películas coladas o sopladas. Por consiguiente una película sin orientar no se estira intensivamente en la dirección de la máquina y/o transversal a la misma tal como lo hacen las películas orientadas. Por tanto la película sin orientar según esta invención no es una película orientada monoaxial o biaxialmente. Preferiblemente la película sin orientar según la presente invención es una película soplada o una película colada.

Además la película sin orientar según esta invención puede tener solo una capa (L1) y es por tanto una película de una sola capa, es decir, una película (L1) de una sola capa, o comprende dos o más capas, como tres o más capas, y es por tanto una película de múltiples capas.

En caso de que la película sin orientar sea una película de una sola capa se prefiere que la capa (L1) tenga un grosor de 10 a 1.000 μ m, preferiblemente de 40 a 700 μ m, más preferiblemente de 50 a 500 μ m, como de 80 a 300 μ m. El procedimiento de la misma se describe en más detalle a continuación.

En caso de que la película sin orientar sea una película de múltiples capas, dicha película puede comprender al menos dos capas, preferiblemente puede consistir en tres capas. En cualquier caso al menos una capa, más preferiblemente una capa, de la película de múltiples capas, es decir, la película de al menos dos capas o la película de al menos tres capa, es la capa (L1) tal como se define en la presente invención. Por tanto la película sin orientar puede ser una película de dos capas en la que una capa es la capa (L1) mientras que la otra capa es preferiblemente una capa de sellado tal como se conoce en la técnica. En otra realización preferida la película sin orientar comprende al menos tres capas (L1), (L2), y (L3), preferiblemente consiste en tres capas (L1), (L2), y (L3), en la que preferiblemente el orden de apilamiento es (L2)/(L1)/(L3), es decir, la capa (L1) forma la capa de núcleo en la película de múltiples capas. Por consiguiente en caso de que la película sin orientar sea una película de al menos tres capas, preferiblemente sea una película de tres capas, la capa (L1) es preferiblemente la capa de núcleo, mientras que la capa (L2) es una capa exterior y la capa (L3) es una capa de sellado. En otra realización preferida la película sin orientar es una película de al menos tres capas, preferiblemente es una película de tres capas, en la que la capa (L1) constituye la capa de núcleo, mientras que la capa (L3) es una capa de sellado y (L2) es una capa exterior termoresistente.

40 Los términos capa de sellado y capa exterior se entienden como habitualmente se conoce en la técnica. Por consiguiente la película de múltiples capas total tiene un grosor de 10 a 1.000 μm, preferiblemente de 40 a 700 μm, más preferiblemente de 50 a 500 μm, incluso más preferiblemente de 80 a 300 μm, como de 100 a 250 μm. Preferiblemente la(s) capa(s) de sellado tiene(n) un grosor que es sustancialmente menor que el grosor de la capa de núcleo y sustancialmente menor que el grosor de la película de múltiples capas total. En una realización el grosor de la(s) capa(s) de sellado es sustancialmente menor, habitualmente del 5 al 40%, preferiblemente del 10 al 30%, más preferiblemente del 15 al 25% del grosor de la película de múltiples capas total.

La capa exterior (OL), si está presente, puede tener un grosor en el intervalo del 3 al 30%, preferiblemente del 5 al 20%, incluso más preferiblemente del 5 al 15% del grosor de la película de múltiples capas total.

Por consiguiente en una realización la película de múltiples capas comprende al menos tres capas, concretamente al menos una capa de núcleo que es la capa (L1), y dos capas de sellado, concretamente la capa (L2) y la capa (L3),

en la que la película de múltiples capas tiene el orden de apilamiento (L2)-(L1)-(L3). Por consiguiente en una realización preferida las capas de sellado (L2) y (L3) se coextruyen directamente con la capa (L1) que constituye la capa de núcleo de la película de múltiples capas. Por tanto en una realización preferida específica la película de múltiples capas consiste en dos capas de sellado, concretamente la capa (L2) y la capa (L3), y siendo la capa (L1) la capa de núcleo, en la que el orden de apilamiento es (L2)-(L1)-(L3). Las capas de sellado pueden ser químicamente diferentes o idénticas.

5

10

15

20

En otra realización preferida la película de múltiples capas comprende al menos tres capas, concretamente una capa de núcleo que es la capa (L1), una capa de sellado que es la capa (L2) y una capa exterior que es la capa (L3), en la que la capa de sellado se ubica, es decir, se une, en un lado (superficie) de la capa de núcleo y la capa exterior se ubica, es decir, se une, en el otro lado (superficie) de la capa de núcleo. Por consiguiente la película de múltiples capas tiene el orden de apilamiento (L2)-(L1)-(L3). Preferiblemente la capa de sellado y la capa exterior se coextruyen con la capa de núcleo sobre una línea de película soplada o línea de película colada.

Tal como se mencionó anteriormente la película de una sola capa así como la película de múltiples capas se obtienen preferiblemente mediante extrusión y coextrusión, respectivamente. El enfriamiento de la(s) capa(s) cuando se usa la línea de película soplada puede efectuarse mediante enfriamiento con aire o enfriamiento con agua, prefiriéndose el último. En caso de que se use una línea de película colada, el enfriamiento se efectúa mediante rodillos de enfriamiento. Un procedimiento especialmente preferido para la preparación de una película de una sola capa y película de múltiples capas según esta invención se describe en más detalle a continuación.

- El material aplicado para la capa exterior y capa de sellado, respectivamente, se conoce en la técnica. Por ejemplo para la capa exterior se usa un material seleccionado del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), poliacrilato, poliamida, poliéster, como poli(tereftalato de etileno), poliolefina (PO) y mezclas de los mismos. En una realización la capa exterior es una poliamida, un poliéster, un poli(alcohol vinílico), un polietileno o un polipropileno, como un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno. Pueden usarse capas ligantes entre la capa de núcleo y la exterior con el fin de mejorar la adhesión.
- Como material para las capas de sellado pueden usarse preferiblemente co- y terpolímeros de propileno con etileno y/o alfa-olefinas C4-C10 al azar que tienen una Tf < 150°C. También pueden usarse copolímeros de etileno con alfa-olefinas C4-C10 que tienen una Tf > 80°C. La capa de sellado también puede ser una mezcla de 2 o más copolímeros de olefina y modificadores adicionales como elastómeros o resinas hidrocarbonadas, alternativamente también puede usarse una capa adhesiva de sellado en frío.
- Un requisito adicional de la presente invención es que la capa (L1) de la presente película sin orientar debe comprender la composición (Co). Por consiguiente se prefiere que la capa (L1) comprenda al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 80% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, aún más preferiblemente al menos el 95% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 99% en peso, de la composición (Co). En una realización preferida la capa (L1) consiste en la composición (Co).
- Tal como se mencionó anteriormente la película sin orientar puede producirse mediante un procedimiento de película soplada o un procedimiento de película colada. Por consiguiente la película sin orientar no se somete a una etapa de estiramiento como se usa para la fabricación de películas de polímero orientadas monoaxial o biaxialmente. Se prefieren tecnologías con enfriamiento rápido como tecnología de película colada, película soplada extinguida con agua o de puesta en contacto con fundas (sleeve touch).
- 40 En caso de que la película sin orientar se produzca mediante la tecnología de película colada se extruye la composición de polímero fundida (Co) a través de una boquilla de extrusión de ranura a un rodillo de enfriamiento para enfriar el polímero para dar una película sólida. Normalmente la composición de polímero (Co) en primer lugar se comprime y se licúa en una prensa extrusora. Es posible que cualquier aditivo ya se haya añadido a la composición de polímero (Co) o se introduzca en esta fase mediante una mezcla madre. Entonces la masa fundida 45 se fuerza a través de una boquilla de película plana (boquilla de ranura), y la película extruida se separa sobre uno o más rodillos de separación, mientras que se enfría y solidifica. Se ha mostrado que es particularmente favorable mantener el rodillo o los rodillos de separación, mediante los cuales la película extruida se enfría y solidifica, a una temperatura de desde 10 hasta 40°C, preferiblemente desde 12 hasta 25°C. En caso de que se produzca una película de múltiples capas el polímero de cada capa individual respectiva en primer lugar se comprime y licúa en una prensa extrusora. Un adaptador de coextrusión (bloque de alimentación) une los diferentes polímeros de las 50 capas respectivas para dar la estructura de película final. Entonces se fuerzan las masas fundidas de los diferentes polímeros simultáneamente a través de una boquilla de película plana (boquilla de ranura), y la película extruida de múltiples capas se separa sobre uno o más rodillos de separación, mientras que se enfría y solidifica.
- En el procedimiento de película soplada la masa fundida de composición de polímero (Co) se extruye a través de una boquilla anular y se sopla para dar una película tubular mediante la formación de una burbuja que se pliega entre rodillos de presión tras la solidificación. La extrusión soplada puede efectuarse preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 160 a 240°C, y enfriarse con agua o soplando gas (generalmente aire) a una

temperatura de 0 a 50°C para proporcionar una altura de línea de congelamiento de 0,5 a 8 veces el diámetro de la boquilla. Se prefiere la extinción con agua tubular con el fin de lograr altas velocidades de enfriamiento. La temperatura del agua de enfriamiento está en el intervalo de 5 a 20°C. La razón de soplado debe estar generalmente en el intervalo de desde 1,5 hasta 4, tal como desde 2 hasta 4, preferiblemente de 2,5 a 3,5. En el caso de la coextrusión las masas fundidas de polímero del polímero para las capas individuales se extruyen a través de una boquilla anular y se soplan en una película tubular mediante la formación de una burbuja que se pliega entre rodillos de presión tras la solidificación.

Ambas técnicas, es decir, la técnica de película soplada y la de película colada, se conocen bien en la técnica y por tanto en el conocimiento experto (véase por ejemplo el manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2ª edición, Hanser).

10 La composición (Co)

15

20

25

30

40

50

A continuación se describe la presente composición (Co) con más detalle.

Tal como se indicó anteriormente la composición de polímero (Co) se define por la mezcla de un copolímero de propileno (A), por ejemplo, un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se define en mayor detalle a continuación, y elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), es decir, preferiblemente un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o un caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2).

Pueden lograrse especialmente buenos resultados en caso de que el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) estén presentes en una cantidad específica. Por consiguiente se aprecia que la razón en peso entre el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) [(A)/(B)] está en el intervalo de 9/1 a 3/2, preferiblemente en el intervalo de 22/3 a 13/7, más preferiblemente en el intervalo de 4/1 a 14/6.

Por tanto se prefiere que la composición de polímero (Co) comprenda desde el 10 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 12 hasta el 35% en peso, aún más preferiblemente desde el 20 hasta el 30% en peso, del/de los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B). Los porcentajes en peso facilitados en este párrafo se basan en la cantidad total de la composición de polímero (Co), preferiblemente se basan en la cantidad total de polímeros presentes en la composición de polímero (Co), más preferiblemente se basan en la cantidad del copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) juntos. Por consiguiente, en una realización específica, la composición de polímero (Co) comprende

- (a) del 60 al 90% en peso, preferiblemente del 65 al 88% en peso, más preferiblemente del 70 al 80% en peso, del copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y
- (b) del 10 al 40% en peso, preferiblemente desde el 12 hasta el 35% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 30% en peso, del/de los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B),
- basándose en la cantidad total de polímeros presentes en la composición de polímero (Co), más preferiblemente basándose en la cantidad del copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) juntos.
 - Por tanto, en una realización específica, la composición de polímero (Co) comprende como componentes de polímero sólo el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1). En otras palabras, la composición de polímero (Co) puede comprender aditivos pero no polímeros adicionales aparte del copolímero de propileno (A) y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B).
- Los aditivos típicos son los que se mencionan a continuación en la sección copolímero de propileno (A). La cantidad total de aditivos será de no más del 10,0% en peso, preferiblemente no más del 8,0% en peso, más preferiblemente no más del 5,0% en peso, aún más preferiblemente no más del 4,0% en peso, todavía más preferiblemente no más del 3,0% en peso, en la composición de polímero total (Co) y/o capa (L1).

Por tanto, se aprecia que el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), constituyen juntos al menos el 60,0% en peso, más preferiblemente al menos el 70,0% en peso, aún más preferiblemente al menos el 80,0% en peso, todavía más preferiblemente el 90,0% en peso, por ejemplo el

92,0% en peso, aún todavía más preferiblemente el 95,0% en peso, como el 97,0% en peso, de la composición de polímero y/o capa (L1).

Se ha descubierto además que las propiedades pueden mejorarse adicionalmente en caso de que ambos componente principales, es decir, el copolímero de propileno (A), preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), tengan velocidades de flujo del fundido coordinadas. Por consiguiente, se aprecia que la razón de MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (A) y el elastómero basado en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), (MFR_(A) / MFR_(B)) es igual o superior a 1,0. Por otro lado, las diferencias en la viscosidad no deben ser demasiado altas. Por tanto, una razón MFR_(A) / MFR_(B) preferida es de 1,0 a 3,0.

Se aprecia además que la presente composición de polímero tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,5 a 15,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min. En caso de que se use la composición de polímero (Co) como material de película soplada tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 4,5 g/10 min. A su vez en caso de que se use la composición de polímero (Co) para la película colada se prefiere que la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) esté en el intervalo de 3,0 a 15,0 g/10 min, como en el intervalo de 3,5 a 10,0 g/10 min.

Preferiblemente los componentes individuales, es decir, el copolímero de propileno (A), el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), y opcionalmente aditivos, como agentes de α -nucleación, si no están ya presentes en el copolímero de propileno (A) y/o en el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), se mezclan en una prensa extrusora.

Más precisamente la composición de polímero (Co) puede prepararse combinando los componentes dentro de dispositivos de mezclado de masa fundida adecuados para preparar compuestos poliméricos, incluyendo en particular prensas extrusoras, prensas extrusoras de un solo husillo así como prensas extrusoras de doble husillo. Otros dispositivos de mezclado de masa fundida adecuados incluyen prensas extrusoras planetarias y coamasadoras de un solo husillo. Se prefieren especialmente prensas extrusoras de doble husillo que incluyen secciones de amasado y mezclado de alta intensidad. Las temperaturas de masa fundida adecuadas para preparar las composiciones están en el intervalo de desde 170 hasta 300°C, preferiblemente en el intervalo de desde 200 hasta 260°C.

Los dos componentes de polímero principales de la composición de polímero (Co), es decir, el copolímero de propileno (A), preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), se describirán ahora en más detalle por separado.

El copolímero de propileno (A)

El copolímero de propileno (A) comprende, aparte de propileno, también comonómeros. Preferiblemente, el copolímero de propileno (A) comprende, aparte de propileno, etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} . Por consiguiente, el término "copolímero de propileno" según esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste en, unidades derivables de

(a) propileno

У

10

15

20

35

40

(b) etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} .

Por tanto, el copolímero de propileno (A) según esta invención comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno (A) según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno (A) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno (A) según esta invención comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Adicionalmente, se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene preferiblemente un contenido en comonómero total bastante alto que contribuye a la blandura de la composición de polímero global (Co) y/o capa (L1). Por tanto,

se requiere que el contenido en comonómero del copolímero de propileno (A) sea de al menos el 7,5% en peso, preferiblemente esté en el intervalo del 7,5 al 16,5% en peso, más preferiblemente en el intervalo igual o superior a del 8,0 al 15,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 8,0 al 13,0% en peso.

El copolímero de propileno (A) de la presente invención puede definirse además mediante la cantidad de comonómeros dentro de la fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el contenido en comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A) sea bastante moderado. Por tanto, se aprecia que el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A) está en el intervalo del 14,0 al 30,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 28,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 16,0 al 24,0% en peso, como en el intervalo del 20,0 al 24,0% en peso.

Con respecto a los comonómeros presentes en la fracción soluble en xileno frío (XCS) se hace referencia a la información proporcionada para el copolímero de propileno (A). Por consiguiente, en una realización específica, la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la fracción soluble en xileno frío (XCS) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Considerando la información proporcionada anteriormente, se prefiere que el copolímero de propileno (A) satisfaga la inecuación (I), más preferiblemente la inecuación (Ia), aún más preferiblemente la inecuación (Ib), todavía más preferiblemente la inecuación (Ic),

$$0.30 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (XCS)}} \le 0.75$$

$$0.30 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (XCS)}} \le 0.70$$
(la),

$$0.35 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (XCS)}} \le 0.65$$
(lb),

$$0,40 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (XCS)}} \le 0,62$$
 (lc),

en la que

5

10

15

20

30

Co (total) es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno (A)

Co (XCS) es el contenido en comonómero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A).

En una realización adicional preferida, el copolímero de propileno (A) se define adicional o alternativamente más bien mediante el contenido en comonómero global en su fracción soluble en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (A) satisfaga la inecuación (II), más preferiblemente la inecuación (IIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIb),

$$\frac{\text{Co (total)}}{\text{XCS}} \le 0.30$$
(II),

$$0.20 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{XCS}} \le 0.30$$
 (IIa),

$$0.25 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{XCS}} \le 0.29$$
 (IIb),

en la que

5

10

15

Co (total) es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno (A),

XCS es el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del copolímero de propileno (A).

Además, se aprecia que la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A) se especifica mediante su viscosidad intrínseca. Un bajo valor de viscosidad intrínseca (VI) refleja un bajo peso molecular promedio en peso. Para la presente invención se requiere preferiblemente que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno (A) tenga una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) inferior a 3,0 dl/g, más preferiblemente inferior a 2,1 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,6 a igual o inferior a 2,1 dl/g.

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene una fracción soluble en xileno frío en el intervalo del 25,0 al 55,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 53,0% en peso, aún todavía más preferiblemente en el intervalo del 25,0 a inferior al 48,0% en peso, como en el intervalo del 30,0 al 47,0% en peso. La parte restante del copolímero de propileno (A) que no es soluble en xileno frío es la fracción insoluble en frío (XCI) que se define adicionalmente a continuación.

Por consiguiente, se prefiere que el contenido en comonómero en la fracción insoluble en frío (XCI) del copolímero de propileno (A) esté en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 5,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 5,5% en peso.

Además, se prefiere que el contenido en comonómero en ambas fracciones esté en una razón específica una con respecto a la otra. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de propileno (A) satisfaga la inecuación (III), más preferiblemente la inecuación (IIIa), aún más preferiblemente la inecuación (IIIb),

$$3.0 \le \frac{\text{Co}(\text{XCS})}{\text{Co}(\text{XCI})} \le 6.5$$
 (III),

$$3,3 \le \frac{\text{Co}(XCS)}{\text{Co}(XCI)} \le 6,0$$
 (IIIa),

$$3,6 \le \frac{\text{Co}(XCS)}{\text{Co}(XCI)} \le 5,5$$
 (IIIb),

25 en la que

35

40

Co (XCS) es el contenido en comonómero [% en peso] de los componentes solubles en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A),

Co (XCI) es el contenido en comonómero [% en peso] de los componentes insolubles en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (A).

Preferiblemente, se desea que el copolímero de propileno (A) sea termomecánicamente estable, de modo que por ejemplo pueda llevarse a cabo un proceso de esterilización térmica. Por consiguiente, se aprecia que el copolímero de propileno (A) tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 145 a 160°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 145 a 159°C, como en el intervalo de 146 a inferior a 151°C.

El copolímero de propileno (A) según esta invención puede tener una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min. En caso de que se use el copolímero de propileno (A) como material de película soplada tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 4,5 g/10 min. A su vez en caso de que se use el copolímero de propileno (A) para la película colada se prefiere que la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) esté en el intervalo de 3,0 a 15,0 g/10 min, como en el intervalo de 3,5 a 10,0 g/10 min.

Tal como se indicó anteriormente, el copolímero de propileno (A) se caracteriza por una cantidad bastante alta de

una fracción soluble en xileno frío (XCS). Por otro lado, el copolímero de propileno (A) se caracteriza también preferiblemente por una cantidad bastante alta de una fracción cristalina que funde a alta temperatura. Por consiguiente, el presente copolímero de propileno (A) es una mezcla de un polímero cristalino y material amorfo. Un polímero de este tipo se clasifica como copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una matriz de polímero, como un polipropileno (semi)cristalino, en la que se dispersa el material amorfo, como un copolímero elastomérico de propileno. Por tanto, en una realización preferida, el presente copolímero de propileno (A) es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Más precisamente, el presente copolímero de propileno es copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno al azar (R-PP) y dispersado en la misma un copolímero elastomérico de propileno (E). Por tanto, la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersadas que no forman parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico de propileno (E). El término "inclusión" según esta invención indicará preferiblemente que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dichas inclusiones son visibles, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis termo-mecano-dinámico (DMTA). Específicamente, en DMTA puede identificarse la presencia de una estructura multifásica mediante la presencia de dos temperaturas de transición vítrea distintas.

Preferiblemente, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) según esta invención comprende como componentes de polímero únicamente el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero elastomérico de propileno (E). En otras palabras, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener además aditivos pero no otro polímero en una cantidad que supere el 5% en peso, más preferiblemente que supere el 3% en peso, como que supere el 1% en peso, basándose en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en cantidades tan bajas es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido mediante la preparación de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase en detalle más adelante). Por consiguiente, se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) contiene únicamente el copolímero de propileno al azar (R-PP), el copolímero elastomérico de propileno (E) y opcionalmente polietileno en cantidades tal como se mencionan en este párrafo.

Preferiblemente, la razón en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP), y el copolímero elastomérico de propileno (E) es de 50/50 a 90/10, más preferiblemente de 60/40 a 85/15, aún más preferiblemente de 70/30 a 85/15.

A continuación, el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero elastomérico de propileno (E) se definen más precisamente.

El copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} , en particular etileno y/o α -olefinas C_4 a C_8 , por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) según esta invención comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

El contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP) está preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 12,5% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 11,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 10,0% en peso, como en el intervalo del 4,0 al 9,0% en peso.

Además, se aprecia que el copolímero de propileno (A) satisface la inecuación (IV), más preferiblemente la inecuación (IVa), aún más preferiblemente la inecuación (IVb), todavía más preferiblemente la inecuación (IVc),

$$\frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (RPP)}} \ge 0.9$$

$$4.0 \ge \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (RPP)}} \ge 0.9$$

$$3.0 \ge \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (RPP)}} \ge 1.2$$
(IVb),

45

5

10

15

20

25

35

$$2.0 \ge \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (RPP)}} \ge 1.3$$
 (IVc),

en la que

35

40

45

50

Co (total) es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno (A),

Co (RPP) es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP).

El término "al azar" indica que los comonómeros del copolímero de propileno al azar (R-PP), así como de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) están distribuidos al azar dentro de los copolímeros de propileno. El término al azar se entiende según la IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; recomendaciones de la IUPAC 1996).

El contenido en comonómero de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno al azar (R-PP), tiene también un impacto sobre la cantidad de componentes solubles en xileno frío en la matriz (M). Por tanto se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la matriz (M), es decir, del copolímero de propileno al azar (R-PP), esté en el intervalo del 5,0 al 50,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 7,0 al 45,0% en peso, aún más preferiblemente está en el intervalo del 7,0 al 35,0% en peso.

El copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende preferiblemente al menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, siendo todas ellas copolímeros de propileno. Incluso de manera más preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende, preferiblemente consiste en, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) sea la fracción pobre en comonómero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) sea la fracción rica en comonómero.

Por tanto, se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tenga un contenido en comonómero igual o inferior al 5,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 4,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 3,5% en peso.

Como el comonómero de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) es preferiblemente bastante bajo, también sus componentes solubles en xileno frío (XCS) son comparativamente bajos. Por tanto, se prefiere que la cantidad de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) sea igual o inferior al 12,0% en peso, más preferiblemente que esté en el intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, todavía más preferiblemente que esté en el intervalo del 2,0 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente que esté en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso, como en el intervalo del 3,0 al 8,0% en peso. Los valores de componentes solubles en xileno frío (XCS) proporcionados en este párrafo son especialmente aplicables antes de la reducción de la viscosidad tal como se menciona en detalle a continuación.

Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido en comonómero de al menos el 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 19,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 18,0% en peso.

Los comonómeros de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, copolimerizables con propileno son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), respectivamente, comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, etileno únicamente.

Preferiblemente la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30, todavía más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

Tal como se mencionó anteriormente, un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero elastomérico de propileno (E) dispersado en la matriz (M), es decir, en el copolímero de propileno al

azar (R-PP). Con respecto a los comonómeros usados en el copolímero elastomérico de propileno (E) se hace referencia a la información proporcionada por el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y el copolímero de propileno al azar (R-PP), respectivamente. Por consiguiente, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. Por tanto en una realización especialmente preferida, el copolímero elastomérico de propileno (E) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el copolímero elastomérico de propileno (E) comprendan los mismos comonómeros. Por consiguiente, en una realización específica, el copolímero de propileno al azar (RPP) y el copolímero elastomérico de propileno (E) comprenden propileno y etileno únicamente.

El contenido en comonómero del copolímero elastomérico de propileno (E) es preferiblemente de no más del 35,0% en peso, más preferiblemente no más del 30,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 14,0 al 35,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 30,0% en peso.

El presente copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento específico. Por consiguiente, el presente copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento de polimerización secuencial que comprende las etapas de

(a) polimerizar en un primer reactor (R1)

propileno y

5

10

20

etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno,

- obteniendo una primera fracción de polímero, es decir, una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1).
 - (b) transferir la primera fracción de polímero, es decir, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), a un segundo reactor (R2),
 - (c) polimerizar en dicho segundo reactor (R2) en presencia de la primera fracción de polímero, es decir, de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), propileno y
- 30 etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno,

obteniendo una segunda fracción de polímero, es decir, una segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), la primera fracción de copolímero y la segunda fracción de polímero forman una primera mezcla, es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP),

- (d) transferir dicha primera mezcla, el copolímero de propileno al azar (R-PP), a un tercer reactor (R3),
- (e) polimerizar en dicho tercer reactor (R3) en presencia de la primera mezcla, es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP),

propileno y

etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno,

- obteniendo una tercera fracción de polímero, dicha tercera fracción de polímero es preferiblemente la primera fracción del copolímero elastomérico de propileno (E); la tercera fracción de polímero y la primera mezcla, es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP), forman una segunda mezcla,
 - (f) transferir dicha segunda mezcla a un cuarto reactor (R4),
 - (g) polimerizar en dicho cuarto reactor (R4) en presencia de la segunda mezcla propileno y

etileno y/o una α -olefina C_4 a C_{12} , preferiblemente etileno,

obteniendo una cuarta fracción de polímero, dicha cuarta fracción de polímero es preferiblemente la segunda fracción del copolímero elastomérico de propileno (E); la cuarta fracción de polímero y la segunda mezcla forman el copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO),

(h) retirar el copolímero de propileno del cuarto reactor (R4), y

20

30

35

5 (i) opcionalmente reducir la viscosidad de dicho copolímero de propileno, es decir, dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

Preferiblemente, entre el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) se retiran por lavado los monómeros.

El término "procedimiento de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se produce en al menos cuatro reactores, preferiblemente en cuatro reactores, conectados en serie. Por consiguiente, el presente procedimiento comprende al menos un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en caso de que el procedimiento consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el procedimiento global comprenda por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consisten en" es únicamente una formulación cerrada en vista de los reactores de polimerización principal.

Tal como se estableció anteriormente en los dos primeros reactores se produce la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP). Más precisamente, en el primer reactor (R1) se produce la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) mientras que en el segundo reactor (R2) la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2).

Los comonómeros preferidos usados en el primer reactor (R1) son los mismos que se indicaron anteriormente, para la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

Preferiblemente la razón en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30, aún más preferiblemente de 40/60 a 60/40.

Por consiguiente, en el primer reactor (R1) se produce una primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) que tiene un contenido en comonómero igual o inferior al 5,0% en peso, más preferiblemente igual o inferior al 4,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 4,0% en peso.

En el segundo rector (R2) se produce la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) obteniendo de ese modo el copolímero de propileno al azar (R-PP).

Los comonómeros preferidos usados en el segundo reactor (R2) son los mismos que se indicaron anteriormente, para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

La segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) tiene preferiblemente un contenido en comonómero de al menos el 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 20,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 19,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 18,0% en peso.

40 Por tanto el contenido en comonómero global en el segundo reactor (R2), es decir, el contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP), está preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 12,5% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 3,5 al 11,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 4,0 al 10,0% en peso, como en el intervalo del 4,0 al 9,0% en peso.

Los comonómeros del copolímero de propileno al azar (R-PP), de la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y de la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) copolimerizables con propileno son etileno y/o α-olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α-olefinas C₄ a C₈, por ejemplo 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden, especialmente consisten en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente, el copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden, aparte de propileno,

unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida, el copolímero de propileno al azar (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2) comprenden los mismos comonómeros, es decir, etileno únicamente.

Además, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1), es decir, el polímero del primer reactor (R1), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) igual o inferior al 12,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 2,0 al 9,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 2,5 al 8,0% en peso, todavía aún más preferiblemente en el intervalo del 3,0 al 8,0% en peso.

5

15

25

35

Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), es decir, el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) inferior al 80% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 10 al 80% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15 al 70% en peso.

Por consiguiente, el contenido global en componentes solubles en xileno frío (XCS) en el segundo reactor, es decir, la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno al azar (R-PP), está preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 50,0% en peso, más preferiblemente es en el intervalo del 7,0 al 45,0% en peso, aún más preferiblemente es en el intervalo del 7,0 al 35,0% en peso.

Preferiblemente, la primera fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP1) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo del 0,5 al 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,0 g/10 min.

Por otro lado, la segunda fracción de copolímero de propileno al azar (R-PP2), es decir, el polímero producido en el segundo reactor (R2), tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,1 a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,5 g/10 min.

Por consiguiente la velocidad de flujo del fundido global MFR₂ (230°C) en el segundo reactor, es decir, la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) del copolímero de propileno al azar (R-PP), preferiblemente está en el intervalo de 0,2 a 3,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3,0 g/10 min.

Por tanto después del segundo reactor (R2) se obtiene la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP), del copolímero de propileno, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Esta matriz (M) se transfiere posteriormente al tercer reactor (R3) en el que se produce la primera fracción del copolímero elastomérico de propileno (E) (etapa (e)).

Los comonómeros preferidos usados en el tercer reactor (R3) son los mismos que se indicaron anteriormente, para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

La segunda mezcla obtenida comprende la matriz (M) en la que se dispersa la primera fracción del copolímero de propileno elastomérico (E). Dicha segunda mezcla tiene preferiblemente un contenido en comonómero que es mayor que el contenido en comonómero del segundo reactor (R2). Por otro lado, el contenido en comonómero no debe ser demasiado alto. Por tanto, se prefiere que el contenido en comonómero de la segunda mezcla, es decir, tras la etapa (e), no sea de más del 30,0% en peso, preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 28,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 6,0 al 20,0% en peso, como en el intervalo del 6,0 al 15,0% en peso.

Otro rasgo característico de la segunda mezcla es su contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS). Por consiguiente, se aprecia que la segunda mezcla tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de no más del 55,0% en peso, más preferiblemente de no más del 50,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 20,0 al 55,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 48,0% en peso, como en el intervalo del 25,0 al 43,0% en peso.

El contenido en comonómero en la fracción soluble en xileno frío (XCS) de la segunda mezcla es preferiblemente de al menos el 14,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 14,0 al 28,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 26,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 16,0 al 25,0% en peso.

En la etapa (f) la segunda mezcla se transfiere al cuarto reactor (R4). En el cuarto reactor (R4), se produce la segunda fracción del copolímero elastomérico de propileno (E) (etapa (g)).

Los comonómeros preferidos usados en el cuarto reactor (R4) son los mismos que se indicaron anteriormente para el primer reactor (R1). Por consiguiente, comonómeros especialmente preferidos son etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En una realización específica, el comonómero es etileno.

El polímero así obtenido es el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), de la presente invención.

Preferiblemente el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tras la etapa (g) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 0,5 a 2,0 g/10 min, como de 0,5 a 1,9 g/10 min.

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

Se prefiere que el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) tras la etapa (g), es decir, el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A), es decir, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), esté en el intervalo del 14,0 al 30,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 28,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 16,0 al 24,0% en peso, como en el intervalo del 20,0 al 24,0% en peso.

Además el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), preferiblemente tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) de al menos el 20,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 20,0 al 55,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 53,0% en peso, aún todavía más preferiblemente en el intervalo del 30,0 al 47,0.

En otra realización preferida, la viscosidad intrínseca (VI) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno tras la etapa (g) preferiblemente es inferior a 3,0 dl/g, más preferiblemente inferior a 2,2 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,6 a 2,0 dl/g.

Con respecto a la temperatura de fusión del copolímero de propileno (A), es decir, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), tras la etapa (g) se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

Preferiblemente, la razón en peso entre la matriz (M), es decir, el copolímero de propileno al azar (R-PP), tras la etapa (c) y el copolímero elastomérico de propileno (E) producido en las etapas (e) a (g) es de 50/50 a 90/10, más preferiblemente de 60/40 a 85/15, aún más preferiblemente de 70/30 a 85/15.

Tras la etapa (g), el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), puede someterse opcionalmente a una etapa de reducción de la viscosidad (etapa (i)) obteniendo de ese modo un copolímero de propileno, es decir, un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), con velocidad de flujo del fundido mejorada. La reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención prevé la reducción química de la viscosidad usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxidos. Agentes de reducción de la viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano (DHBP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2.5-dimetil-2,5-bis(terc-butil-peroxi)3-hexino (DYBP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), peróxido de terc-butil-cumilo (BCUP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno (DIPP) (por ejemplo vendido con los nombres comerciales Perkadox 14S y Lupperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que han de emplearse según la presente invención las conoce en principio el experto y pueden calcularse fácilmente basándose en la cantidad de copolímero de propileno de la etapa (g) que va a someterse a reducción de la viscosidad, el valor de MFR2 (230°C) del copolímero de propileno (A) de la etapa (g) que va a someterse a reducción de la viscosidad y la MFR2 objetivo deseada (230°C) del producto que va a obtenerse. Por consiguiente, cantidades típicas de agente de reducción de la viscosidad de peróxido son de desde el 0,005 hasta el 0,5% en peso, más preferiblemente de desde el 0,005 hasta el 0,2% en peso, basándose en la cantidad de copolímero de propileno empleada.

Normalmente, la reducción de la viscosidad según la presente invención se lleva a cabo en una extrusora, de modo que en las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento de la velocidad de flujo del fundido. Durante la reducción de la viscosidad, cadenas de mayor masa molar del producto de partida se rompen de manera estadísticamente más frecuente que moléculas de menor masa molar, dando como resultado una disminución global del peso molecular promedio y un aumento en la velocidad de flujo del fundido.

Debido a la reducción de la viscosidad, podrían verse afectadas la velocidad de flujo del fundido, la cantidad de componentes solubles en xileno frío (XCS) y la viscosidad intrínseca (VI) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A), es decir, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por otro lado, no se ven afectados la temperatura de fusión, el contenido en comonómero total y el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A), es decir, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Por tanto, el copolímero de propileno (A) no sometido a reducción de la viscosidad (tras la etapa (g)) y el copolímero de propileno (A) sometido a reducción de la viscosidad (tras la etapa (i)) tienen la misma temperatura de fusión, el mismo contenido en comonómero total y el mismo contenido en comonómero de la

fracción soluble en xileno frío (XCS). Por tanto, con respecto a estas realizaciones, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

Por otro lado, el copolímero de propileno (A) sometido a reducción de la viscosidad tras la etapa (i) puede diferir en la velocidad de flujo del fundido, la fracción soluble en xileno frío (XCS) y la viscosidad intrínseca (VI) del copolímero de propileno (A) no sometido a reducción de la viscosidad tras la etapa (g). Por consiguiente, el copolímero de propileno (A) tras la etapa (i) tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 12,0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 8,5 g/10 min, como en el intervalo de 2,5 a 5,0 g/10 min.

5

15

20

25

30

35

40

Además se prefiere que la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno (A) tras la etapa (i) esté en el intervalo del 20,0 al 55,0% en peso, todavía más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 53,0% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 25,0 al 48,0% en peso, como en el intervalo del 30,0 al 47,0% en peso.

Preferiblemente la fracción soluble en xileno frío (XCS) de copolímero de propileno (A) tras la etapa (i) tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida según la norma ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) inferior a 3,0 dl/g, más preferiblemente inferior a 2,1 dl/g, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a inferior a 3,0 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,6 a igual o inferior a 2,1 dl/g, todavía más preferiblemente en el intervalo de 1,6 a igual o inferior a 2,0 dl/g.

El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de tanque discontinuo con agitación simple o continuo que funciona en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60% (p/p) de monómero. Según la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de bucle (en masa) (LR).

El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Tales reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o con mezclado mecánico. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido con agitación mecánica con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluidizado preferiblemente con un agitador mecánico.

Por tanto, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). Por consiguiente, para el presente procedimiento, se usan al menos cuatro, preferiblemente cuatro reactores de polimerización, concretamente un reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. Si es necesario, antes del reactor de suspensión (SR) se coloca un reactor de prepolimerización.

Un procedimiento de múltiples fases preferido es un procedimiento de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

Un procedimiento de fase suspensión-gaseosa adecuado adicional es el procedimiento Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el presente procedimiento para producir el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tal como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está dentro del intervalo de 40°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, como de 68 a 90°C,
- la presión está dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar y 70 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo cual las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente las siguientes:

- − la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- la presión está dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar y 35 bar,

- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Las condiciones en el tercer reactor (R3), preferiblemente en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2), y el cuarto reactor (R4), preferiblemente en el tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3), son similares a las del segundo reactor (R2).

5 El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas de reactor.

10

40

45

En una realización del procedimiento para producir el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), el tiempo de residencia en el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como un reactor de bucle (LR), está en el intervalo 0,2 a 4 horas, por ejemplo de 0,3 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa será generalmente de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

Si se desea, la polimerización puede efectuarse de una manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de bucle (LR), y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

Preferiblemente, el procedimiento comprende también una prepolimerización con el sistema de catalizador, tal como se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión en masa en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una cantidad minoritaria de otros reactantes y opcionalmente componentes inertes disueltos en la misma.

La reacción de prepolimerización se realiza normalmente a una temperatura de 0 a 50°C, preferiblemente desde 10 hasta 45°C, y más preferiblemente desde 15 hasta 40°C.

La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por tanto, la presión puede ser de desde 20 hasta 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

- Los componentes de catalizador se introducen preferiblemente todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente de catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden alimentarse por separado, es posible que sólo una parte del cocatalizador se introduzca en la fase de prepolimerización y la parte restante en las fases de polimerización posteriores. Además, en tales casos, es necesario introducir tanto cocatalizador en la fase de prepolimerización hasta obtener en la misma una reacción de polimerización suficiente.
- 30 Es posible añadir otros componentes también en la fase de prepolimerización. Por tanto, puede añadirse hidrógeno a la fase de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero tal como se conoce en la técnica. Además, puede usarse un aditivo antiestático para impedir que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.
- El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro del conocimiento de la técnica.

Según la invención, el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), se obtiene mediante un procedimiento de polimerización secuencial, tal como se describió anteriormente, en presencia de un sistema de catalizador que comprende un catalizador de Ziegler-Natta y opcionalmente un donador externo, preferiblemente un sistema de catalizador que comprende tres componentes, concretamente como componente (i) un procatalizador de Ziegler-Natta, y opcionalmente como componente (ii) un cocatalizador organometálico y como componente (iii) un donador externo representado por las fórmulas (IIIa) o (IIIb), preferiblemente representado por la fórmula (IIIa).

El procedimiento discurre de manera especialmente eficaz usando un sistema de catalizador de Ziegler-Natta, preferiblemente usando un sistema de catalizador de Ziegler-Natta tal como se define en detalle a continuación en el presente documento, y una razón de comonómero/propileno específica en el segundo reactor (R2) y/o en los reactores tercero (R3) y cuarto (R4), respectivamente. Por consiguiente, se prefiere que

(a) la razón de comonómero/propileno [Co/C3], como la razón de etileno/propileno [C2/C3], en el segundo reactor (R2), es decir, en la etapa (c), esté en el intervalo de 30 a 220 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 210 mol/kmol, aún más preferiblemente en el intervalo de 40 a 190 mol/kmol,

y/o

(b) la razón de comonómero/propileno [Co/C3], como la razón de etileno/propileno [C2/C3], en el tercer reactor (R3), es decir, en la etapa (e), esté en el intervalo de 120 a 320 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 310 mol/kmol, como en el intervalo de 160 a 310 mol/kmol, y/o

5 (c) la razón de comonómero/propileno [Co/C3], como la razón de etileno/propileno [C2/C3], en el cuarto reactor (R4), es decir, en la etapa (g), esté en el intervalo de 120 a 320 mol/kmol, más preferiblemente en el intervalo de 130 a 310 mol/kmol, como en el intervalo de 160 a 310 mol/kmol

A continuación se define el catalizador usado en más detalle.

El procatalizador usado según la invención se prepara

- a) haciendo reaccionar un aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de MgCl₂ y un alcohol C₁-C₂ con TiCl₄
 - b) haciendo reaccionar el producto de la fase a) con un ftalato de dialquilo de fórmula (I)

$$\bigcap_{O}^{R^{l'}} O_{R^{2'}}$$

en la que R^{1'} y R^{2'} son independientemente al menos un alquilo C₅

- en condiciones en las que tiene lugar una transesterificación entre dicho alcohol C₁ a C₂ y dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar el donador interno
 - c) lavando el producto de la fase b) o
 - d) haciendo reaccionar opcionalmente el producto de la etapa c) con TiCl₄ adicional.
- El procatalizador se produce tal como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento como referencia.

En primer lugar, se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1 - C_2 de fórmula $MgCl_2$ *nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6. Se usa preferiblemente etanol como alcohol.

El aducto, que se funde en primer lugar y luego se solidifica en emulsión o se cristaliza por pulverización, se usa como soporte de catalizador.

En la siguiente etapa, el aducto solidificado en emulsión o cristalizado por pulverización de fórmula MgCl2*nROH, en la que R es metilo o etilo, preferiblemente etilo, y n es de 1 a 6, se pone en contacto con TiCl4 para formar un soporte titanizado, seguido por las etapas de

- añadir a dicho soporte titanizado
- 30 (i) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo R¹, y R^{2'} independientemente al menos un alquilo C₅, como al menos un alquilo C₈, o preferiblemente
 - (ii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) siendo $R^{1'}$ y $R^{2'}$ iguales y siendo al menos un alquilo C_5 , como al menos un alquilo C_8 ,
 - o más preferiblemente
- 35 (iii) un ftalato de dialquilo de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste en ftalato de propilhexilo (PrHP), ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de di-iso-decilo (DIDP) y ftalato de ditridecilo (DTDP), aún más preferiblemente

el ftalato de dialquilo de fórmula (I) es un ftalato de dioctilo (DOP), como ftalato de di-iso-octilo o ftalato de dietilhexilo, en particular ftalato de dietilhexilo, para formar un primer producto,

• someter dicho primer producto a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura superior a 100°C, preferiblemente entre 100 y 150°C, más preferiblemente entre 130 y 150°C, de manera que dicho metanol o etanol se transesterifica con dichos grupos éster de dicho ftalato de dialquilo de fórmula (I) para formar preferiblemente al menos el 80% en moles, más preferiblemente el 90% en moles, lo más preferiblemente el 95% en moles, de un ftalato de dialquilo de fórmula (II)

$$\bigcap_{Q \in \mathbb{R}^2}^{Q \cap \mathbb{R}^1} (II)$$

siendo con R¹ y R² metilo o etilo, preferiblemente etilo,

5

15

25

30

35

- 10 siendo el ftalato de dialquilo de fórmula (II) el donador interno y
 - recuperar dicho producto de transesterificación como composición de procatalizador (componente (i)).

El aducto de fórmula MgCl₂*nROH, en la que R es metilo o etilo y n es de 1 a 6, se funde en una realización preferida y entonces se inyecta preferiblemente la masa fundida mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, mediante lo cual el aducto se cristaliza para dar una forma morfológicamente ventajosa, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

Este aducto cristalizado se usa preferiblemente como soporte de catalizador y se hace reaccionar con el procatalizador útil en la presente invención tal como se describe en los documentos WO 92/19658 y WO 92/19653.

A medida que se retira el residuo de catalizador mediante extracción, se obtiene un aducto del soporte titanizado y el donador interno, en el que el grupo que se deriva del éster de alcohol ha cambiado.

20 En el caso de que quede suficiente titanio sobre el soporte, actuará como elemento activo del procatalizador.

De lo contrario, se repite la titanización tras el tratamiento anterior con el fin de garantizar una concentración de titanio suficiente y por tanto su actividad.

Preferiblemente el procatalizador usado según la invención contiene el 2,5% en peso de titanio como máximo, preferiblemente el 2,2% en peso como máximo y más preferiblemente el 2,0% en peso como máximo. Su contenido donador es preferiblemente de entre el 4 y el 12% en peso y más preferiblemente entre el 6 y el 10% en peso.

Más preferiblemente, el procatalizador usado según la invención se ha producido usando etanol como alcohol y ftalato de dioctilo (DOP) como ftalato de dialquilo de fórmula (I), produciendo ftalato de dietilo (DEP) como compuesto donador interno.

Todavía más preferiblemente, el catalizador usado según la invención es el catalizador tal como se describe en la sección de ejemplos; especialmente con el uso de ftalato de dioctilo como ftalato de dialquilo de fórmula (I).

Para la producción del copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), según la invención, el sistema de catalizador usado preferiblemente comprende además del procatalizador de Ziegler-Natta especial un cocatalizador organometálico como componente (ii).

Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialquilaluminio, como trietilaluminio (TEA), cloruro de dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

El componente (iii) del sistema de catalizadores usado es un donador externo representado por la fórmula (IIIa) o (IIIb). La fórmula (IIIa) se define por

$$Si(OCH_3)_2R_2^5$$
 (IIIa)

en la que R⁵ representa un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un

grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que R5 se seleccione del grupo que consiste en iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

5 La fórmula (IIIb) se define por

20

30

35

40

45

Si(OCH₂CH₃)₃(NR^xR^y) (IIIb)

en la que R^x y R^y pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

R^x y R^y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^x y R^y se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

15 Más preferiblemente, R^x y Ry son ambos iguales, aún más preferiblemente Rx y Ry son ambos un grupo etilo.

Más preferiblemente, el donador externo de fórmula (IIIb) es dietilaminotrietoxisilano.

Más preferiblemente, el donador externo se selecciona del grupo que consiste en dietilaminotrietoxisilano $[Si(OCH_2CH_3)_3(N(CH_2CH_3)_2)]$, diciclopentildimetoxisilano $[Si(OCH_3)_2(Ciclopentil)_2]$, disopropildimetoxisilano $[Si(OCH_3)_2(CH(CH_3)_2)_2]$ y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el donador externo es diciclopentildimetoxisilano $[Si(OCH_3)_2(ciclopentil)_2]$.

Si se desea, el procatalizador de Ziegler-Natta se modifica polimerizando un compuesto de vinilo en presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador de Ziegler-Natta especial (componente (ii)), el donador externo (componente (iii)) y opcionalmente el cocatalizador (componente (ii)), en el que el compuesto de vinilo tiene la fórmula:

25 CH₂=CH-CHR³R⁴

en la que R³ y R⁴ juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador así modificado se usa para la preparación del copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para llevar a cabo la α-nucleación del copolímero de propileno (A) y por tanto de la composición total (Co) y/o capa (L1) (tecnología BNT).

Pueden añadirse aditivos al copolímero de propileno (A), es decir, al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), antes de mezclarlo con el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B). En un caso de este tipo, los aditivos se añaden antes o después de reducir la viscosidad al copolímero de propileno (A), es decir, al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Aditivos típicos son agentes de nucleación, antioxidantes, así como agentes de deslizamiento y agentes antibloqueantes. Preferiblemente, el contenido en aditivo es inferior al 5,0% en peso, preferiblemente inferior al 3,0% en peso, como inferior al 1,0% en peso.

En vista del uso de agentes de α -nucleación debe mencionarse lo siguiente. En principio puede usarse cualquier agente de α -nucleación. Los ejemplos de agentes de α -nucleación especialmente adecuados se seleccionan del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tercbutilbenzoato de aluminio, y
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, y
- (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio o bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil) fosfato] de hidroxi-aluminio, y

- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano (tal como se comentó anteriormente), y
- (v) mezclas de los mismos.

5

35

40

45

Sin embargo se prefiere que el agente de α-nucleación se seleccione en particular del grupo que consiste en

- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato de sodio o tercbutilbenzoato de aluminio,
- (ii) dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol) y derivados de dibencilidensorbitol sustituidos con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidensorbitol, etildibencilidensorbitol o dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 bis(dimetilbenciliden)sorbitol),
- (iii) derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol,
- 10 (iv) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio o bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de hidroxi-aluminio, como bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato] de hidroxi-aluminio y miristato de Li (NA21),
 - (v) derivados de trisamida-benzo, es decir, N-[3,5-bis-(2,2-dimetil-propionilamino)-fenil]-2,2-dimetil-propionamida,
 - (vi) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano, y
- 15 (vii) mezclas de los mismos.

En una realización específica se usan los agentes de α-nucleación enumerados con (ii), (iii), o (iv) del párrafo anterior.

Tales aditivos generalmente están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en "Plastic Additives Handbook", 5ª edición, 2001 de Hans Zweifel.

El contenido en agente de α-nucleación del copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y por tanto de la composición de polímero (Co) y/o capa (L1) es preferiblemente de hasta el 5,0% en peso. En una realización preferida, el copolímero de propileno (A), es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), y por tanto la composición de polímero (Co) y/o capa (L1) contiene(n) desde igual o inferior al 0,0001 hasta igual o inferior al 1,0% en peso, más preferiblemente desde el 0,0005 hasta el 1,0% en peso, todavía más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 1,0% en peso, de un agente de α-nucleación, en particular seleccionado del grupo que consiste en dibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 dibencilidensorbitol), derivado de dibencilidensorbitol, preferiblemente dimetildibencilidensorbitol (por ejemplo, 1,3 : 2,4 di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, tales como 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que la composición de polipropileno contenga un vinilcicloalcano, como polímero de vinilciclohexano (VCH) y/o polímero de vinilalcano.

El/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B)

El componente requerido adicional en la composición de polímero (Co) es un elastómero termoplástico estirénico. Este componente adicional puede dispersarse en el copolímero de propileno (A), es decir, en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). Se ha descubierto que no es adecuado cualquier elastómero termoplástico estirénico para la presente invención sino sólo una clase específica de tales elastómeros. Por consiguiente, para la presente invención debe(n) usarse (un) elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) con un contenido en estireno bastante bajo, es decir, que está en el intervalo del 5 a igual o inferior al 15% en peso.

Preferiblemente el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) puede(n) ser un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o un caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2).

Por consiguiente, se aprecia que el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), tiene(n) un contenido en estireno de igual o inferior al 15% en peso, más preferiblemente de igual o inferior al 14% en peso, aún más preferiblemente de igual o inferior al 13% en peso. Por otro lado, el contenido en estireno en el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente en el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o en el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), no será inferior al 5% en peso. Por tanto, un intervalo preferido es del 5 al

15% en peso, más preferido del 10 al 15% en peso y aún más preferido del 11 al 14% en peso.

Además se aprecia que el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), tiene(n) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ moderada (230 °C), es decir, no más de 20,0 g/10 min, más preferiblemente no más de 10,0 g/10 min, aún más preferiblemente no más de 6,0 g/10 min. Por otro lado, la velocidad de flujo del fundido del/de los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), no debe ser inferior a 1,0 g/10 min. Por consiguiente, un intervalo preferido es de 1,0 a 20,0 g/10 min, más preferido de 2,0 a 10,0 g/10 min.

Además, el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), puede(n) definirse por su densidad. Por tanto, se aprecia que el elastómero basado en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), tiene(n) una densidad de igual o inferior a 0,905 g/cm³, más preferido en el intervalo de 0,850 a 0,905 g/cm³.

Adicional o alternativamente, el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), puede(n) definirse por la dureza Shore A. Adicional o alternativamente, el elastómero basado en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), puede(n) definirse por la dureza Shore A. Por tanto, se aprecia que el elastómero basado en compuesto estirénico (B), preferiblemente el copolímero de bloque de estireno-etileno/ butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o el caucho de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2), tiene(s) una dureza Shore A medida según la norma ASTM D 2240 de desde 25 hasta 70, preferiblemente desde 30 hasta 60.

25 Aplicaciones

5

20

30

35

40

Además la presente invención se refiere a una película sin orientar esterilizada o que puede esterilizarse. Más preferiblemente la invención se refiere a recipientes, es decir, bolsas, especialmente a recipientes esterilizados o que pueden esterilizarse, es decir, bolsas, que comprenden, preferiblemente que consisten en, la película sin orientar tal como se define en el presente documento. El recipiente es en particular una bolsa. Además, dicho recipiente, es decir, bolsa, se ha sometido preferiblemente a un tratamiento de esterilización.

A continuación la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como a los ejemplos a continuación a menos que se defina otra cosa. Cálculo del contenido en comonómero de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$\frac{C(PP) - w(PP1)x C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

C(PP1) es el contenido en comonómero [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

C(PP) es el contenido en comonómero [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

C(PP2) es el contenido en comonómero calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Cálculo del contenido en componentes solubles en xileno (XCS) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$\frac{XS(PP) - w(PP1)x XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \quad (II)$$

en la que

10

15

20

25

30

5 w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

XS(PP1) es el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

XS(PP) es el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

XS(PP2) es el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) calculado [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

Cálculo de la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2):

$$MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)}\right]} (III)$$

en la que

w(PP1) es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

w(PP2) es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2),

MFR(PP1) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1),

MFR(PP) es la velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) [en g/10 min] del copolímero de propileno al azar (R-PP),

MFR(PP2) es la velocidad de flujo del fundido MFR2 calculada (230°C) [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2).

Cálculo del contenido en comonómero del copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente:

$$\frac{C(RAHECO) - w(PP)x C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

en la que

w(PP) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP), es decir, polímero producido en los reactores primero y segundo (R1 + R2),

w(E) es la fracción en peso [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, polímero producido en los reactores tercero y cuarto (R3 + R4),

C(PP) es el contenido en comonómero [en % en peso] del copolímero de propileno al azar (R-PP), es decir, contenido en comonómero [en % en peso] del polímero producido en los reactores primero y segundo (R1 + R2),

C(RAHECO) es el contenido en comonómero [en % en peso] del copolímero de propileno, es decir, es el contenido en comonómero [en % en peso] del polímero obtenido tras la polimerización en el cuarto reactor (R4),

C(E) es el contenido en comonómero calculado [en % en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E), es decir, del polímero producido en los reactores tercero y cuarto (R3 + R4).

MFR₂ (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg).

El contenido en comonómero, especialmente el contenido en etileno, se mide con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con 13C-RMN. Cuando se midió el contenido de etileno en polipropileno, se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 μm) mediante prensado en caliente. Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ para copolímeros de propileno-etileno con un espectrómetro FTIR 1600 de Perkin Elmer. Se evaluaron copolímeros de propileno-1-buteno a 767 cm-1. Se calibró el método mediante datos de contenido en etileno medidos mediante 13C-RMN. Véase también "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

Contenido en estireno

15

El contenido en estireno se mide mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Se prepara una película delgada de 300 μm de grosor a partir de material granulado mediante prensado en caliente (190°C, 100 bar, 1 minuto). Por muestra, se preparan dos películas. Se miden las muestras de película así preparadas mediante un espectrofotómetro IR de Perkin Elmer System 2000 FTIR. Se integra el pico a 1602 cm-1 (absorción de fenilo) y se evalúa usando una curva de calibración establecida internamente. Se da como resultado la media aritmética de dos mediciones.

Calibración: Se preparan diversos compuestos de polipropileno que consisten en PP y un elastómero que contiene estireno (de contenido en estireno conocido) y se miden según el método descrito anteriormente.

20 La viscosidad intrínseca se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135°C).

Los componentes solubles en xileno (XCS, % en peso): Se determina el contenido en componentes solubles en xileno (XCS) a 25°C según la norma ISO 16152; primera edición; 01-07-2005. La parte que sigue siendo insoluble es la fracción insoluble en xileno frío (XCI).

Temperatura de fusión (T_f) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c):

Medidos con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. Se realiza la DSC según la norma ISO 11357-3:1999 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10°C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (Hc) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y el calor de fusión (Hf) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

30 Se determinó el módulo de tracción en la dirección de la máquina según la norma ISO 527-3 a 23°C en película tal como se describe en los ejemplos a continuación. Los ensayos se realizaron a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

Energía de penetración total:

La resistencia a impactos de las películas se determina mediante el método "Dynatest" según la norma ISO 7725-2 en películas tal como se describe en los ejemplos a continuación. El valor "Wbreak" [J/mm] representa la energía de penetración total por mm de grosor que puede absorber una película antes de romperse. Cuanto más alto es este valor, más resistente es.

La turbidez se determina según la norma ASTM D1003-00 en películas tal como se describe en los ejemplos a continuación.

40 La esterilización con vapor se realizó en una máquina Systec serie D (Systec Inc., EE.UU.). Se calentaron las muestras a una velocidad de calentamiento de 5°C/min partiendo de 23°C. Tras haberse mantenido durante 30 min a 121°C, se retiraron inmediatamente del esterilizador por vapor y se almacenaron a temperatura ambiente hasta procesarse adicionalmente.

2. Ejemplos

45 El catalizador usado en el procedimiento de polimerización para los ejemplos RAHECOS 1 y 2 se produjeron de la siguiente manera: En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de MgCl₂ x 3 EtOH en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. Se enfrió la disolución hasta la temperatura de 15°C y se añadieron 300 ml de TiCl4 frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Luego, se aumentó la temperatura de la

suspensión lentamente hasta 20°C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, se elevó la temperatura hasta 135°C durante 90 minutos y se permitió que la suspensión estuviera en reposo durante 60 minutos. Luego, se añadieron otros 300 ml de TiCl4 y se mantuvo la temperatura a 135°C durante 120 minutos. Después de esto, se filtró el catalizador del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80°C. Después, se filtró el componente de catalizador sólido y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP491566, EP591224 y EP586390. Se usaron trietil-aluminio (TEAL) como cocatalizador y diciclopentildimetoxisilano (donador D) como donador. La razón de aluminio con respecto a donador se indica en la tabla 1.

Para RAHECO 2, el catalizador se sometió a prepolimerización con ciclohexano de vinilo en una cantidad para lograr una concentración de 200 ppm de poli(ciclohexano de vinilo) (PVCH) en el polímero final. Se sometió el polímero resultante a reducción de la viscosidad en una extrusora de doble husillo corrotatorio (tipo: Coperion ZSK 57) con cantidades adecuadas de 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101 suministrado por AKZO Nobel, Países Bajos) añadidas a la extrusora como un concentrado del 1% en peso en polvo de polipropileno. Como aditivos, se añadieron al polímero en la misma etapa hidrotalcita sintética al 0,04% en peso (DHT-4A suministrada por Kisuma Chemicals, Países Bajos) e Irganox B 215 al 0,15% en peso (combinación 1:2 de Irganox 1010 (tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxitoluil)propionato de pentaeritritilo) y tris(2,4-di-t-butilfenilfosfato)fosfito) de BASF AG, Alemania.

Tabla 1: Condiciones y propiedades de polimerización para RAHECO 1 y 2

		RAHECO 1	RAHECO 2
TEAL/D	[mol/mol]	10	15
Bucle			
MFR ₂	[g/10 min]	1,4	2,5
Contenido en C2	[% en peso]	2,0	4,2
XCS	[% en peso]	4,0	3,6
Razón C2/C3	[mol/kmol]	4,8	5,1
1 GPR			
MFR ₂	[g/10 min]	1,0	0,7
Contenido en C2	[% en peso]	7,3	11,2
XCS	[% en peso]	29,5	38,9
Razón C2/C3	[mol/kmol]	117	200
2 GPR			
MFR ₂	[g/10 min]	1,2	1,5
Contenido en C2	[% en peso]	10,1	
XCS	[% en peso]	33,7	48,7
C2 de XCS	[% en peso]	20,2	19,3
Razón C2/C3	[mol/kmol]	304	154
3 GPR			
MFR ₂	[g/10 min]	1,1	1,8
Contenido en C2	[% en peso]	11,8	12,1
XCS	[% en peso]	42,7	50,9
C2 de XCS	[% en peso]	22,5	19,2
IV de XCS	[dl/g]	1,9	2,2
Razón C2/C3	[mol/kmol]	304	159
División			
Bucle	[% en peso]	41,4	36,1
1GPR	[% en peso]	39,9	44,3
(2GPR+3GPR)	[% en peso]	18,7	19,6
Reducción de la viscosidad			
POX	[% en peso]	0,01	0,015
MFR ₂	[g/10 min]	3,4	3,5
Tf	[°C]	147	151
XCS	[% en peso]	41,0	48,0
IV de XCS	[dl/g]	1,9	2,1

C2 etileno

5

10

15

IV viscosidad intrínseca

Razón H2/C3 Razón de hidrógeno / propileno Razón C2/C3 Razón de etileno / propileno

POX 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano

1/2/3 GPR Reactor de fase gaseosa 1/2/3

Bucle Reactor de bucle

Tabla 2: Propiedades del copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS)

		SEBS
tipo		Kraton G 1645M
Estireno	[% en peso]	12,5
Shore A	[-]	35
MFR ₂ (230°C)	[g/10 min]	2,0
densidad	[g/cm ³]	0,900

Kraton G 1645M se suministra por Kraton Polymers LLC

Tabla 3: Propiedades de PP1

		PP1
MFR total	[g/10 min]	3,9
Matriz de MFR	[g/10 min]	3,9
XCS	[% en peso]	23
C2 de XCS	[% en peso]	25
IV de XCS	[dl/g]	1,3
C2 total	[% en peso]	8,0
Tf	[°C]	141

PP1 es el producto comercial Bormed SC820CF de Borealis AG.

5 Preparación de película soplada de una sola capa extinguida con agua

10

Los ejemplos de película según la tabla 5 se producen en una línea de película soplada extinguida con agua. La película se sopla hacia abajo y se usa agua para extinguir la burbuja con el fin de disminuir el tiempo de enfriamiento (en un factor de 30 en comparación con enfriado con aire). Las condiciones de procesamiento de película detalladas se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de procesamiento para los ejemplos de película soplada extinguida con agua

			Extinción con agua tubular de película soplada
			de una sola capa
			150 μm
IE1BF	Material	Unidad	75% de RAHECO 1 + 25% de SEBS
	Temperatura de fusión	[°C]	221
	Presión del fundido	[bar]	195
	Rendimiento	[kg/h]	70
CE1BF	Material		100% de RAHECO 2
	Temperatura de fusión	[°C]	223
	Presión del fundido	[bar]	205
	Rendimiento	[kg/h]	70
IE2 BF	Material		75% de RAHECO 2 + 25% de SEBS
	Temperatura de fusión	[°C]	222
	Presión del fundido	[bar]	198
	Rendimiento	[kg/h]	70
CE2 BF	Material		100% de PP1
	Temperatura de fusión	[°C]	223
	Presión del fundido	[bar]	207
	Rendimiento	[kg/h]	70
CE3 BF	Material		75% de PP1 + 25% de SEBS
	Temperatura de fusión	[°C]	221
	Presión del fundido	[bar]	200
	Rendimiento	[kg/h]	70
válido para	Temperatura de boquilla	[°C]	225

			Extinción con agua tubular de película soplada
			de una sola capa
			150 μm
todas las	Temperatura de agua de enfriamiento	[°C]	10°C
películas	BUR	[-]	1:1,3
	Bobinador de velocidad de separación	[m/min]	9,6
	Diámetro de boquilla:	[mm]	220
	Espacio de boquilla	[mm]	2,4

Tabla 5: Propiedades de películas sopladas de una sola capa extinguidas con agua (150 μm)

		IE 1 BF	CE 1 BF	IE 2 BF	CE 2 BF	CE 3 BF
RAHECO 1	[% en peso]	75	-	-	-	-
RAHECO 2	[% en peso]	-	100	75	-	-
PP1	[% en peso]	-	ı	ı	100	75
SEBS	[% en peso]	25	ı	25	-	25
Turbidez, antes de la esterilización	[%]	1,8	9,3	4,6	4,3	2,4
Turbidez, después de la esterilización	[%]	8,9	32,6	14,3	14,3	7,2
Delta de turbidez	[%]	7,1	23,3	10,3	10,0	5,2
Reducción de la viscosidad 0°C, antes de la esterilización	[J/mm]	17	11	15	11	15
Reducción de la viscosidad 0°C, después de la esterilización	[J/mm]	15	13	16	14	16
Módulo de tracción MD, antes de la esterilización	[MPa]	56	200	57	302	107
Módulo de tracción MD, después de la esterilización	[MPa]	74	234	58	556	187

Preparación de película colada de tres capas

10

15

Las películas según la tabla 7 se producen sobre una línea de película colada de múltiples capas dotada de 3 prensas extrusoras. Las tres prensas extrusoras están dotadas de una zona de alimentación con muescas y un husillo de 3 zonas con partes de mezclado y corte. El diámetro del cilindro de la prensa extrusora A es de 40 mm y la longitud de husillo es 25D. La prensa extrusora B tiene un diámetro de cilindro de 60 mm y una longitud de husillo de 30D y la prensa extrusora C un diámetro de cilindro de 45 mm y una longitud de husillo de 25D. Cada prensa extrusora se alimenta mediante un sistema de dosificación gravimétrico. Se usó un bloque de alimentación con laminillas y tras la distribución, como adaptador de coextrusión: Prensa extrusora A, 10% (lado de cuchilla de aire de capa exterior), prensa extrusora C, 80% (capa de núcleo) y prensa extrusora B, 10% (lado de rodillo de enfriamiento de capa interna = capa de sellado de la película). Se usó una boquilla en percha con regulación de espacio de boquilla automático, ancho de boquilla de 800 mm y espacio de boquilla de 0,5 mm. La unidad de rodillo de enfriamiento tiene un diámetro de 450 mm y el 2º rodillo de enfriamiento de 250 mm. Los parámetros de procesamiento detallados se muestran en las tablas 6.

Tabla 6a: Condiciones de procesamiento para la película colada de 3 capas del ejemplo CE1-CF

		Prensa extrusora A	Prensa extrusora C	Prensa extrusora B
Grosor de capa	[µm]	20 μm	140 μm	30 μm
Función de capa	[-]	capa exterior	capa de núcleo	capa de sellado
Material	[-]	HD800CF	RAHECO 1	RB801 CF
Temperatura de fusión	[°C]	255	247	264
Presión del fundido	[bar]	50	50	59
Velocidad de husillo	[U/min]	8	41	11
Rendimiento	[kg/h]	6,3	44,4	9,3

Tabla 6b: Condiciones de procesamiento para la película colada de 3 capas del ejemplo IE1-CF

		Prensa extrusora A	Prensa extrusora C	Prensa extrusora B
Grosor de capa	[µm]	20 μm	140 μm	30 μm
Función de capa	[-]	capa exterior	capa de núcleo	capa de sellado
Material	[-]	HD800CF	75% de RAHECO 1 + 25% de SEBS	RB801 CF
Temperatura de fusión	[°C]	226	244	255

		Prensa extrusora A	Prensa extrusora C	Prensa extrusora B
Presión del fundido	[bar]	69	67	96
Velocidad de husillo	[U/min]	9	63	11
Rendimiento	[kg/h]	6,3	44,4	9,3

Tabla 6c: Condiciones de procesamiento para la película colada de 3 capas del ejemplo CE2-CF

		Prensa extrusora A	Prensa extrusora C	Prensa extrusora B
Grosor de capa	[µm]	20 μm	140 μm	30 μm
Función de capa	[-]	capa exterior	capa de núcleo	capa de sellado
Material	[-]	HD800CF	RAHECO 2	RB801 CF
Temperatura de fusión	[°C]	258	245	265
Presión del fundido	[bar]	63	78	93
Velocidad de husillo	[U/min]	9	34	9
Rendimiento	[kg/h]	6,3	44,4	9,3

Tabla 6d: Condiciones de procesamiento para la película colada de 3 capas del ejemplo IE2-CF

		Prensa extrusora A	Prensa extrusora C	Prensa extrusora B
Grosor de capa	[µm]	20 μm	140 μm	30 μm
Función de capa	[-]	capa exterior	capa de núcleo	capa de sellado
Material	[-]	HD800CF	75% de RAHECO 2 + 25% de SEBS	RB801 CF
Temperatura de fusión	[°C]	244	251	273
Presión del fundido	[bar]	51	43	60
Velocidad de husillo	[U/min]	10	61	11
Rendimiento	[kg/h]	6,3	44,4	9,3

Tabla 6e: Condiciones de procesamiento para la película colada de 3 capas del ejemplo CE3-CF

		Prensa extrusora A	Prensa extrusora C	Prensa extrusora B
Grosor de capa	[µm]	20 μm	160 μm	20 μm
Función de capa	[-]	capa exterior	capa de núcleo	capa de sellado
Material	[-]	HD800CF	PP1	RB801 CF
Temperatura de fusión	[°C]	248	242	241
Presión del fundido	[bar]	64	78	51
Velocidad de husillo	[U/min]	10	44	9
Rendimiento	[kg/h]	6	48	6

Tabla 6f: Condiciones de procesamiento adicionales para las películas coladas de 3 capas tal como se producen en las tablas 6a a 6e

Temperatura de adaptador de coextinción	[°C]	260
Temperatura de boquilla	[°C]	250
Temperatura de rodillo de enfriamiento	[°C]	12
Temperatura del 2º rodillo de enfriamiento	[°C]	21
Bobinador de velocidad de separación	[m/min]	8,4

Tabla 7: Propiedades de películas coladas de tres capas (20 μ m/140 μ m/30 μ m)

		CE 1 CF	IE 1 CF	CE 2 CF	IE 2 CF	CE 3 CF
Capa de núcleo (140 μm)						
RAHECO 1	[% en peso]	100	75	-	-	-
RAHECO 2	[% en peso]	-	-	100	75	-
PP 1	[% en peso]	-	-	-	-	100
SEBS	[% en peso]	-	25	ı	25	-
Propiedades de película de 3 capas						
Turbidez, antes de la esterilización	[%]	17	17	21	18	7
Turbidez, después de la esterilización	[%]	18	16	23	21	15
Delta de turbidez	[%]	1	1	2	3	8
Reducción de la viscosidad 23°C, antes	[J/mm]	16	28	12	35	-

5

		CE 1 CF	IE 1 CF	CE 2 CF	IE 2 CF	CE 3 CF
de la esterilización						
Reducción de la viscosidad 0°C, antes de la esterilización	[J/mm]	11	15	11	15	ı
Módulo de tracción MD, antes de la esterilización	[MPa]	242	142	251	153	343
Módulo de tracción TD, antes de la esterilización	[MPa]	217	125	232	140	293

El polímero usado para la capa exterior es el homopolímero de polipropileno Bormed HD800CF (HD800CF), comercialmente disponible de Borealis AG, con una MFR $_2$ de 8 g/10 min y una temperatura de fusión Tf de 164°C. El polímero usado como capa de sellado es el copolímero de polipropileno al azar Bormed RB801 CF (RB801CF), comercialmente disponible de Borealis AG, con una MFR $_2$ de 1,9 g/10 min y una temperatura de fusión Tf de 140°C.

REIVINDICACIONES

- 1. Película sin orientar que comprende al menos una capa (L1), dicha capa (L1) comprende al menos el 70% en peso de una composición de polímero (Co), dicha composición (Co) comprende
- (a) un copolímero de propileno (A) que tiene
- 5 (a1) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,0 a 15,0 g/10 min,
 - (a2) un contenido en comonómero en el intervalo de más del 7,5 al 16,5% en peso, y
 - (a3) un contenido en componentes solubles en xileno frío (XCS) determinado según la norma ISO 16152 (25°C) en el intervalo del 25,0 al 55,0% en peso,
- 10 en la que
 - (a4) el contenido en comonómero de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno está en el intervalo del 14,0 al 30,0% en peso,

У

- (b) un(os) elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) que tiene(n) un contenido en estireno en el intervalo del 5 a igual o inferior al 15% en peso,
 - en la que el polipropileno (A) tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 145 a 160°C.
 - 2. Película sin orientar según la reivindicación 1, en la que la película sin orientar es una película de una sola capa o de al menos tres capas que comprende las capas (L1), (L2) y (L3) con el orden de apilamiento (L2)/(L1)/(L3).
- Película sin orientar según la reivindicación 1 ó 2, en la que la razón en peso de copolímero de propileno (A) y
 el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) [(A)/(B)] en la composición (Co) está en el intervalo de 9/1 a 3/2.
 - 4. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (A)
 - (a) tiene una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 en el intervalo de más de 2,5 a inferior a 5,0 g/10 min,
- 25 y/o
 - (b) satisface la inecuación (l)

$$0.3 \le \frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (XCS)}} \le 0.7$$

en la que

Co (total) es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno (A),

30 Co (XCS) es el contenido en comonómero [% en peso] de la fracción soluble en xileno frío (XCS) del copolímero de propileno (A),

y/o

(c) satisface la inecuación (II)

$$\frac{\text{Co (total)}}{\text{Co (XCS)}} \le 0.30$$

en la que

Co (total) es el contenido en comonómero [% en peso] del copolímero de propileno (A),

XCS es el contenido de la fracción soluble en xileno frío (XCS) [% en peso] del copolímero de propileno (A).

- 5. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción insoluble en xileno frío (XCI) del copolímero de propileno (A) tiene un contenido en comonómero en el intervalo del 1,5 al 6,0% en peso.
 - 6. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (A) tiene una viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de igual o más de 1,5 a igual o inferior a 3,0 dl/g, en la que la viscosidad intrínseca (IV) se determina según la norma DIN ISO 1628/1, (en decalina a 135°C).
- 7. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno (A) es un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) que comprende una matriz (M) y un copolímero elastomérico de propileno (E) disperso en dicha matriz (M), en el que dicha matriz (M) es un copolímero de propileno al azar (R-PP).
 - 8. Película sin orientar según la reivindicación 7, en la que
 - (a) la razón en peso entre la matriz (M) y el copolímero elastomérico de propileno (E) es de 50/50 a 90/10, y/o
- 15 (b) el contenido en comonómero del copolímero de propileno al azar (R-PP) está en el intervalo del 3,0 al 12,5% en peso, y/o
 - (c) el copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo del 5,0 al 50,0% en peso.
- 9. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el/los elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) es(son) (un/os) copolímero(s) de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o (un/os) caucho(s) de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2).
 - 10. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polímero (Co) comprende como elastómero(s) basado(s) en compuesto estirénico (B) solo (un/os) copolímero(s) de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (B-1) y/o (un/os) caucho(s) de bloque de estireno hidrogenado-vinilisopreno (SIS) (B-2).
 - 11. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el elastómero basado en compuesto estirénico (B) tiene
 - (a) una velocidad de flujo del fundido MFR2 (230°C) inferior a 10,0 g/10 min, y/o
 - (b) una densidad inferior a 0,905 g/m³.

25

- 30 12. Película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la película sin orientar es una película colada o una película soplada.
 - 13. Película sin orientar según la reivindicación 12, en la que la película colada o película soplada se enfría rápidamente mediante agua o tecnología de puesta en contacto con fundas.
 - 14. Recipiente que comprende la película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores.
- 15. Recipiente según la reivindicación 14 o película sin orientar según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, en la que el recipiente o la película se ha sometido a un tratamiento de esterilización.