

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 712**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2011 PCT/EP2011/064934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12031951**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11751594 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2614094**

54 Título: **Terpolímeros a base de propileno para películas**

30 Prioridad:

14.09.2010 US 403365 P
06.09.2010 EP 10175384

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2017

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

MARZOLLA, ROBERTA y
GALVAN, MONICA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 602 712 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Terpolímeros a base de propileno para películas

La presente invención se refiere a un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno particularmente apto para la producción de películas orientadas biaxialmente.

5 Los terpolímeros de propileno/etileno/1-hexeno ya son conocidos en la técnica de producción de tuberías o películas.

La solicitud de patente EP 483 523 se refiere a una composición de polímeros cristalinos de propileno de esta invención, que comprende (porcentaje en peso):

A) 30-65%, preferiblemente 35-65%, más preferiblemente 45 -65%, de un copolímero de propileno con una alfa-olefina C₄-C₈ que contiene de 98 a 80%, preferiblemente 95 a 85%, de propileno;

10 B) 35-70%, preferiblemente 35-65%, más preferiblemente 35-55%, de un copolímero de propileno con etileno y, opcionalmente, de 2 a 10%, preferiblemente de 3 a 6%, de un alfa-olefina C₄-C₈, dicho copolímero contiene de 2 a 10% de etileno, preferiblemente de 7 a 9% cuando la alfa-olefina C₄-C₈ no está presente, y de 0,5 a 5%, preferiblemente de 1 a 3% de etileno, cuando la alfa-olefina C₄-C₈ está presente.

15 La alfa-olefina C₄-C₈ se selecciona preferiblemente de 1-buteno; 1-penteno; 1-hexeno; 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Se prefiere particularmente el 1-buteno.

El solicitante halló que los mejores resultados en términos de temperatura de inicio del sellado se pueden obtener mediante el uso de 1-hexeno en lugar del monómero preferido 1-buteno en intervalos particulares.

20 La solicitud de patente WO2006/002778 se refiere a un sistema de tuberías que comprende un terpolímero de propileno/etileno y alfa-olefina, donde el contenido de etileno es de 0 a 9% en moles, preferiblemente de 1 a 7% en moles, y el contenido de 1-hexeno varía entre 0,2 y 5% en peso. El solicitante halló que es posible seleccionar uno de estos intervalos una composición con propiedades mejoradas para uso en películas.

25 La solicitud de patente de EE.UU. 6,365,682 se refiere a terpolímeros a base de propileno para uso en películas. El contenido de etileno generalmente varía de 1 a 10% en peso y la olefina alfa varía de 5 a 25% en peso para la preparación de películas de terpolímeros, que tienen un contenido de etileno que varía de 0,9 a 3% en peso, y se indica un contenido de alfa-olefina que varía de 1 a 15% en peso. Solo se ejemplifican el terpolímero de propileno/etileno y 1-buteno. El solicitante halló que cuando se usa 1-hexeno en una cantidad particular, las características de las películas se pueden mejorar.

30 En este caso, el solicitante halló que la temperatura de inicio del sellado (SIT), la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización se pueden mejorar en una mezcla bien balanceada de otras propiedades cuando se utiliza una proporción particular de cantidades de comonómero en copolímeros que tienen valores particulares de MFR, de modo de obtener un material particularmente adecuado para la obtención de películas biorientadas (BOPP).

35 Por lo tanto un objeto de la presente invención es un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno, que contiene de 1,0% en peso a 2,5% en peso, preferiblemente de 1,5% en peso a 2,5% en peso, más preferiblemente, de 1,6% en peso a 2,2% en peso de unidades derivadas de etileno y de 2,0% en peso a 3,5% en peso, preferiblemente de 2,5% en peso a 3,5% en peso, más preferiblemente de 2,6% en peso a 2,9% en peso de unidades derivadas de 1-hexeno, donde la suma de cantidades de unidades derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno es 100, con las siguientes características: a) la cantidad (% en peso) de 1-hexeno (C₆) y la cantidad (% en peso) de etileno (C₂) guardan la siguiente relación (I):

$$0,5 < C_6 - C_2 < 1,7 \text{ (i)}$$

40 preferiblemente la relación (i) es $0,7 < C_6 - C_2 < 1,7$; más preferiblemente, la relación es $1,1 < C_6 - C_2 < 1,7$; incluso más preferiblemente, la relación es $1,4 < C_6 - C_2 < 1,6$, donde C₂ es el % en peso del contenido de unidades derivadas de etileno y C₆ es el % en peso del contenido de unidades derivadas de 1-hexeno;

b) índice de polidispersidad (PI) de 2 a 4,5; preferiblemente en el intervalo de 3 a 4,5;

45 c) la temperatura de fusión varía entre 125,0°C y 138,0°C, preferiblemente entre 130,0°C y 137,0°C; más preferiblemente, entre 130,0°C y 135,0°C;

d) la temperatura de fusión (T_m) y la suma de contenido de etileno (C₂ % en peso) y el contenido de 1-hexeno (C₆ % en peso) guardan la siguiente relación (ii)

$$C_2 + C_6 < 37 - 0,24 * T_m \text{ (ii)}$$

Preferiblemente, la relación (ii) es

50 $C_2 + C_6 < 36,8 - 0,24 * T_m$;

más preferiblemente, la relación (ii) es

$$C_2 + C_6 < 36,7 - 0,24 * T_m$$

(e) el índice de fluidez (MFR) de conformidad con el método ISO 1133 varía entre 4 y 7 g/10 min; preferiblemente, entre 4,5 y 6,5 g/10 min.

Con el terpolímero de la presente invención es posible conseguir un delta muy alto entre la temperatura de fusión y la temperatura de inicio del sellado (SIT). Este delta, es decir, la diferencia entre la temperatura de fusión y la SIT, puede variar de 20°C a 26°C; preferiblemente, de 20°C a 24°C; más preferiblemente, de 20°C a 23°C. Al mismo tiempo, la temperatura de fusión de los terpolímeros de la presente invención es baja con respecto a la cantidad de comonomero utilizada. Por lo tanto, es posible utilizar una cantidad menor de comonomeros y a la vez alcanzar una temperatura de fusión baja, de modo que el material final puede ser fundido y extruido mediante el uso de una cantidad menor de energía.

Preferiblemente, el terpolímero de la presente invención tiene una solubilidad en xileno a 25°C inferior a 10,0% en peso; preferiblemente, inferior a 9,0% en peso; más preferiblemente, inferior a 8,0% en peso.

Preferiblemente, la temperatura de cristalización (T_c) varía entre 70°C y 100°C; preferiblemente, entre 80°C y 95°C; más preferiblemente, entre 83°C y 92°C.

Preferiblemente, el índice de polidispersidad (PI) varía de 2 a 5; preferiblemente, de 2 a 4,5; más preferiblemente, de 2,5 a 4,4.

El terpolímero de la presente invención exhibe además una temperatura de inicio del sellado (SIT) de entre 100°C y 120°C; preferiblemente, entre 108°C y 117°C; más preferiblemente, entre 109°C y 113°C.

Con el fin de lograr el MFR del terpolímero de la presente invención, también es posible reducir la viscosidad un polímero que tiene un MFR más bajo. Con el fin de reducir la viscosidad del polímero, se puede usar un agente de reducción de la viscosidad ("visbraker") conocido, como los peróxidos. A partir de la reducción de la viscosidad del polímero, es posible ajustar el MFR del producto.

El terpolímero de la presente invención tiene una estereorregularidad de tipo isotáctico de las secuencias de propileno. Esto se evidencia con la cantidad reducida de solubles en xileno presentes a 25°C.

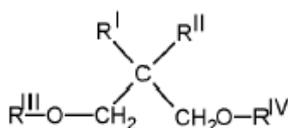
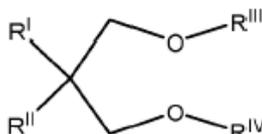
El terpolímero utilizado en la presente invención se puede preparar por polimerización en una o más etapas de polimerización. Dicha polimerización puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores Ziegler-Natta. Un componente esencial de dichos catalizadores es un componente catalítico sólido, que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un compuesto donador de electrones, ambos soportados sobre un haluro de magnesio en forma activa. Otro componente esencial (cocatalizador) es un compuesto de organoaluminio, como un compuesto de alquilaluminio.

Opcionalmente, se añade un donador externo.

Los catalizadores generalmente utilizados en el proceso de la invención son capaces de producir polipropileno con un valor de insolubilidad de xileno a temperatura ambiente mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%.

Los catalizadores que tienen las características arriba mencionadas son bien conocidos en la bibliografía de patentes. Los catalizadores descritos en la patente de EE.UU 4,399,054 y la patente europea 45977 son particularmente ventajosos. Se pueden encontrar otros ejemplos en la patente de EE.UU. 4,472,524.

Los componentes catalizadores sólidos utilizados en dichos catalizadores comprenden, como donadores de electrones (donadores internos), compuestos seleccionados del grupo que consiste en éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen N, P y/o S, y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos. Los compuestos donadores de electrones particularmente apropiados son ésteres de ácido ftálico y 1,3-diéteres de fórmula:



donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈ o radicales arilo C₇-C₁₈; R^{III} y R^{IV} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₄; o son los 1,3-diéteres, donde el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica formada por 5, 6 o 7 átomos de carbono, o de n-5 o n'-6 átomos de

- 5 carbono, y respectivamente n átomos de nitrógeno y n' heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S y Si, donde n es 1 o 2 y n' es 1, 2, o 3, dicha estructura contiene dos o tres insaturaciones (estructura ciclopoliénicas), opcionalmente condensada con otras estructuras cíclicas, o sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados; cicloalquilo, arilo, aralquilo, radicales alcarilo y halógenos, o condensada con otras estructuras cíclicas y sustituida con uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente, que también se pueden unir a las estructuras cíclicas condensadas; uno o más de los grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitutos de átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.
- 10 Los éteres de este tipo se describen en las publicaciones de las solicitudes de patentes europeas 361493 y 728769. Los ejemplos representativos de dichos diéteres incluyen 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamilo-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.
- 15 Otros compuestos donadores de electrones apropiados son ésteres de ácido ftálico, como ftalato de diisobutilo, dioctilo, difenilo y bencilbutilo.
- La preparación de los componentes catalizadores mencionados anteriormente se lleva a cabo de conformidad con diversos métodos.
- 20 Por ejemplo, un aducto $MgCl_2 \cdot nROH$ (en particular en forma de partículas esféricas), donde n es generalmente de 1 a 3 y ROH es etanol, butanol o isobutanol, se hace reaccionar con un exceso de $TiCl_4$ que contiene el compuesto donador de electrones. La temperatura de reacción es generalmente de 80 a 120°C. Luego, el sólido se aísla y se hace reaccionar una vez más con $TiCl_4$, en presencia o ausencia del compuesto donador de electrones, después de lo cual se separa y lava con partes alícuotas de un hidrocarburo hasta que todos los iones de cloro hayan desaparecido.
- 25 En el componente catalizador sólido, el compuesto de titanio, expresado como Ti, está generalmente presente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso. La cantidad de compuesto donador de electrones que permanece fija sobre el componente catalítico sólido generalmente es de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio.
- Los compuestos de titanio, que se pueden utilizar para la preparación del componente catalizador sólido, son los alcoholatos de halógeno haluro de titanio. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.
- Las reacciones descritas anteriormente resultan en la formación de un haluro de magnesio en forma activa.
- 30 En la bibliografía se conocen otras reacciones, que causan la formación de haluro de magnesio en forma activa a partir de compuestos de magnesio distintos de haluros, como carboxilatos de magnesio.
- Los compuestos de Al-alquilo utilizados como cocatalizadores comprenden los Al-trialquilos, como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo, y compuestos Al-alquilo lineales o cíclicos, que contienen dos o más átomos de Al unidos entre sí por medio de átomos de O o N, o grupos SO_4 o SO_3 .
- 35 El compuesto de Al-alquilo se utiliza generalmente en una cantidad tal que la relación Al/Ti sea de 1 a 1.000.
- Los compuestos donadores de electrones que pueden utilizarse como donadores externos incluyen ésteres aromáticos de ácido, como benzoatos de alquilo, y, en particular, compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR, donde R es un radical hidrocarbonado.
- 40 Los ejemplos de compuestos de silicio incluyen (terc-butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$, (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (1,1,2-trimetilpropilo) $Si(OCH_3)_3$. También se pueden usar ventajosamente 1,3-diéteres con las fórmulas descritas anteriormente. Si el donador interno es uno de estos diéteres, los donadores externos pueden omitirse.
- 45 En particular, incluso cuando es posible que muchas otras combinaciones de los componentes catalizadores anteriormente mencionados permitan obtener composiciones de polímero de propileno de conformidad con la presente invención, los terpolímeros se preparan preferiblemente mediante el uso de catalizadores que contienen un ftalato como donante interno y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$ como donante externo o los citados 1,3-diéteres como donantes internos.
- Dichos copolímeros de propileno-etileno-hexeno-1 se producen preferiblemente por un proceso de polimerización llevado a cabo en al menos dos zonas de polimerización interconectadas.
- 50 El proceso de conformidad con el proceso preferido se ilustra en la solicitud EP 782 587.
- En detalle, este proceso comprende alimentar los monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de un catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto polimérico de dichas zonas de polimerización. En este proceso, las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una (la primera) de las citadas zonas de polimerización (tubo vertical ascendente) en condiciones de fluidización rápida, salen del tubo vertical ascendente e ingresan a otra (la segunda) zona de polimerización (tubo vertical descendente) a través de la cual fluyen hacia abajo en forma densificada por la acción de la gravedad, salen del tubo vertical descendente y se

reintroducen en el tubo vertical ascendente. De este modo se establece la circulación del polímero entre el tubo vertical ascendente y el tubo descendente.

En el tubo vertical descendente se alcanzan altos valores de densidad del sólido, que se acercan a la densidad aparente del polímero. Se puede obtener una ganancia positiva en la presión a lo largo de la dirección del flujo, por lo que es posible reintroducir el polímero en el tubo vertical ascendente sin la ayuda de medios mecánicos especiales. De esta manera, se configura una circulación "en bucle", que se define por el equilibrio de la presión entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida al sistema.

Por lo general, la fluidificación rápida en el tubo vertical ascendente se establece mediante alimentación de una mezcla de gas, que comprende los monómeros relevantes, al tubo vertical ascendente. Es preferible que la alimentación de la mezcla de gas se efectúe por debajo del punto de reintroducción del polímero en el tubo vertical ascendente por el uso, de corresponder, de los medios de distribución de gas. La velocidad de transporte del gas en el tubo vertical ascendente es mayor que la velocidad de transporte en condiciones operativas, preferentemente 2 a 15 m/s.

Generalmente, el polímero y la mezcla gaseosa que abandonan el tubo vertical ascendente se transmiten a una zona de separación sólido/gas. La separación sólido/gas puede realizarse con medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero ingresa al tubo vertical descendente. La mezcla gaseosa que abandona la zona de separación se comprime, enfría y transfiere, de corresponder, y se adicionan monómeros de la composición y/o reguladores de peso molecular al tubo vertical ascendente. La transferencia puede efectuarse por medio de una línea de recirculación para la mezcla gaseosa.

El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización puede efectuarse mediante la dosificación de la cantidad de polímero que sale del tubo vertical descendente con medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, como válvulas mecánicas.

Los parámetros de funcionamiento, como la temperatura, son aquellos que son comunes en el proceso de polimerización de olefinas, por ejemplo, entre 50 y 120°C.

Esta primera etapa de proceso se puede llevar a cabo con una presión de funcionamiento de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 6 MPa.

Ventajosamente, uno o más gases inertes se mantienen en las zonas de polimerización, en una cantidad tal que la suma de la presión parcial de los gases inertes es preferiblemente de entre 5 y 80% de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser, por ejemplo, nitrógeno o propano.

En particular, con el fin de obtener los terpolímeros de la presente invención, no debe usarse una barrera para alimentación entre las dos zonas interconectadas.

Los diversos catalizadores alimentan el tubo vertical ascendente en cualquier punto de él. Sin embargo, también pueden alimentar cualquier punto del tubo vertical descendente. El catalizador puede estar en cualquier estado físico, por lo tanto, se pueden utilizar catalizadores, ya sea en estado sólido o líquido.

El terpolímero de la presente invención se puede mezclar con los aditivos comúnmente empleados en la técnica, como antioxidantes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes nucleantes, colorantes y rellenos.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención, sin limitar su propósito.

Ejemplos

Métodos de caracterización

Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), un valor de 6 ± 1 mg se calentó a $220 \pm 1^\circ\text{C}$ a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo a $220 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 minutos en corriente de nitrógeno; posteriormente se enfría a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, y se mantuvo esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego la muestra se fundió nuevamente a una tasa de aumento de temperatura de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ a $220^\circ\text{C} \pm 1$. Se registra el examen de fluidez, se obtiene un termograma, y, a partir de esto, se leen las temperaturas de fusión y temperaturas de cristalización.

Índice de Fluidez: Determinado de conformidad con el método ISO 1133 (230°C , 2,16 kg).

Solubilidad en xileno: Determinado de la manera que se menciona a continuación: Se introducen 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. Se eleva la temperatura en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución transparente obtenida se mantiene entonces a reflujo y agitación durante 30 minutos más. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a 25°C , también durante 30 minutos. El sólido así formado se filtra sobre papel de filtrado rápido. Se vierten 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para eliminar el disolvente por evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Luego se calcula el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

ES 2 602 712 T3

1-hexeno y contenido etileno: Determinado por espectroscopia de ^{13}C -NMR en terpolímeros. Los espectros de ^{13}C NMR se obtuvieron en un espectrómetro AV-600 que funciona a 150,91 MHz en el modo de transformación Fourier a 120°C. El pico de polipropileno CH se utilizó como referencia interna a 28,83. El espectro de ^{13}C RMN se obtiene con los siguientes parámetros:

5

Anchura espectral (SW)	60 ppm
Centro del espectro (O1)	30 ppm
Secuencia de desacoplamiento	WALTZ 65_64p1
Programa de impulsos ¹⁾	ZGPG
Longitud de impulsos (P1) ^{(2)*}	por 90°
Cantidad total de puntos (TD)	32K
Retardo de Relajación ⁽²⁾	15 s
Cantidad de transitorios ⁽³⁾	1.500

La cantidad total de 1-hexeno y etileno como porcentaje molar se calcula a partir de diadas con las siguientes relaciones:

$$[P] = PP + 0,5 PH + 0,5 PE$$

10 $[H] = HH + 0,5 PH$

$$[E] = EE + 0,5 PE$$

Las asignaciones del espectro ^{13}C RMN de copolímeros de etileno/1-hexeno/propileno se calcularon de conformidad con la siguiente tabla:

Zona	Cambio químico	Asignaciones	Secuencia
1	46,93 - 46,00	S _{αα}	PP
2	44,50 - 43,82	S _{αα}	PH
3	41,34 - 4,23	S _{αα}	HH
4	38,00 - 37,40	S _{αγ} + S _{αδ}	PE
5	35,70 - 35,0	4B ₄	H
6	35,00 - 34,53	S _{αγ} + S _{αδ}	HE
7	33,75 33,20	CH	H
8	33,24	T _{δδ}	EPE
9	30,92	T _{βδ}	PPE
10	30,76	S _{γγ}	XEEX
11	30,35	S _{γδ}	XEEE
12	29,95	S _{δδ}	EEE
13	29,35	3B ₄	H
14	28,94 - 28,38	CH	P
15	27,43 - 27,27	S _{βδ}	XEE
16	24,67 - 24,53	S _{ββ}	XEX
17	23,44 - 23,35	2B ₄	H
18	21,80 - 19,90	CH ₃	P
19	14,22	CH ₃	H

Índice de polidispersidad (PI): Determinado a una temperatura de 200°C con el uso de un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800, comercializadas por RHEOMETRICS (EE.UU.), que funciona a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 100 rad/seg. Desde el módulo de reticulación se puede derivar el P.I. por medio de la ecuación:

5
$$P.I. = 10^5 / G_c$$

donde G_c es el módulo de reticulación que se define como el valor (expresado en Pa) en el que $G' = G''$, donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

10 (Temperatura de inicio de sellado (SIT)). Para cada prueba, se superponen dos de las películas de BOPP en alineación; las capas adyacentes son capas de la composición de prueba particular. Las muestras superpuestas se sellan a lo largo de uno de los lados de 2 cm con un sellador Brügger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es de 5 segundos a una presión de 0,1 N/mm². La temperatura de sellado se incrementa 2°C para cada uno, desde aproximadamente 10°C menos que la temperatura de fusión de la composición de prueba. Las muestras selladas se dejan enfriar y después sus extremos no sellados se unen a una máquina Instron en la que se someten a prueba a una velocidad de tracción de 50 mm/min. La SIT es la temperatura mínima de sellado en la que el sello no se rompe cuando se aplica una carga de 2 Newtons en dichas condiciones de prueba.

15 Turbidez de la película Determinada en películas de 50 µm de espesor de la composición de prueba, preparada como se describió anteriormente. La medición se llevó a cabo en una porción de 50x50 mm cortada de la zona central de la película. El instrumento utilizado para la prueba fue un fotómetro Gardner con medidor de turbidez de UX-10 equipado con una lámpara G.E. 1209 y filtro C. La calibración del instrumento se realizó mediante una medición en ausencia de la muestra (turbidez 0%) y una medición con haz de luz interceptado (turbidez 100%).

20 Brillo de la película Determinado en las mismas muestras que las usadas para la turbidez. El instrumento utilizado para la prueba fue un fotómetro modelo 1020 Zehntner para mediciones incidentes. La calibración se realizó mediante la medición en un ángulo de incidencia de 60° sobre el vidrio negro que tiene un brillo estándar de 96,2% y una medición a un ángulo de incidencia de 45° sobre el vidrio negro que tiene un brillo estándar de 55,4%.

25 Ejemplos 1 a 5

Los copolímeros se preparan por polimerización de propileno, etileno y hexeno-1 en presencia de un catalizador en condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización que se describe en el documento EP 1 012 195.

30 El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, el tubo vertical ascendente y el tubo vertical descendente. Las condiciones de fluidización rápida se establecieron en el tubo vertical ascendente mediante el reciclaje de gas del separador de gas/sólido. En los ejemplos 1-5 no se utilizó una barrera alimentación.

35 El catalizador empleado comprende un componente catalizador preparado por analogía con el ejemplo 5 del documento EP-A-728 769, pero con uso de MgCl₂·1,7C₂H₅OH microesferoidal en lugar de MgCl₂·2,1C₂H₅OH. Dicho componente catalizador se utiliza con dicitopentil dimetoxi silano (DCPMS) como donador externo y con trietilaluminio (TEA).

Las partículas del polímero que salen del reactor se someten a un tratamiento de vapor para eliminar los monómeros reactivos y las sustancias volátiles y luego se secan. Las principales condiciones operativas y características de los polímeros producidos se indican en la Tabla 1 y la Tabla 2.

40

Tabla 1

Ejemplos		1	2	3	4	5
Componente catalizador TEA/sólido, g/g		5	5	5	5	5
TEA/DCPMS, g/g		4	4	4	4	4
C6/(C3+C6), mol/mol	Tubo vertical ascendente	0,033	0,033	0,031	0,024	0,026
C2/(C3+C2), mol/mol	Tubo vertical ascendente	0,016	0,015	0,015	0,007	0,011
etileno C2; propileno C3; 1-hexeno C6						

Los polímeros de los diferentes Ejemplos fueron incorporados con aditivos y peróxidos de conformidad con la tabla 2. Las mezclas de polímeros se han colocado en una extrusora Berstorff de doble husillo (L/D = 33) y se extruyeron en las siguientes condiciones:

- 45
- temperatura de la parte de la alimentación: 190-210° C;
 - temperatura de fusión: 235-245° C;
 - temperatura de la parte de la matriz: 210° C;

- velocidad: 15 kg/h;

- velocidad rotacional del tornillo: 250 rpm.

Tabla 2

ej:		1	2	3	4	5
A.O.1010	% en peso	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ca stear.	% en peso	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
M.S.168	% en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Luperox	% en peso	0,02	0,032	0,025	0,025	0,025

- 5 Se han producido películas orientadas biaxialmente de los polímeros de los ejemplos 1 a 5. El análisis de las películas y las características de los polímeros se informan en la

Tabla 3.

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
XS	%	6,7	6	6,3	2,7	4
Índice de polidispersidad		4,0	4,1	3,9	4,0	4,1
MFR	g/10min	5,2	5,5	6,3	6,6	6,8
C6 NMR	% en peso	2,7	2,7	2,9	2,5	2,2
C2 NMR	% en peso	1,7	1,8	1,6	1,0	1,3
IZOD 23°C 24h	KJ/M2	6,7	7,2	6,7	4,7	5,1
MEF 24h	N/MM2	665	600	665	810	835
Tm	°C	132,3	132,3	132,1	137,9	137,1
Tc	°C	88,1	86,6	86,6	97,1	96,7
SIT en BOPP	°C	110	110	110	116	116
Turbidez de la película	%	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2
Brillo de la película (45°)	N	95,2	96,1	96	95,9	96,3
Tm-SIT	°C	22,3	22,3	22,1	21,9	21,1

Ejemplo comparativo 6

- 10 Se ha replicado el Ejemplo 2 de WO 2006/002778.

Ejemplo comparativo 7

El copolímero se prepara por polimerización de propileno, etileno y 1-hexeno en presencia de un catalizador en condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización.

- 15 El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, el tubo vertical ascendente y el tubo vertical descendente. Las condiciones de fluidización rápida se establecieron en el tubo vertical ascendente mediante el reciclaje de gas del separador de gas/sólido.

La manera de diferenciar la composición del gas en las dos patas del reactor es la "barrera" para alimentación. El flujo es propileno alimentado en la parte superior más grande del tubo vertical descendente.

- 20 El catalizador empleado comprende un componente catalizador preparado por analogía con el ejemplo 5 del documento EP-A-728 769, pero con uso de $MgCl_2 \cdot 1,7C_2H_5OH$ microesferoidal en lugar de $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$. Dicho componente catalizador se utiliza con dicitopentil dimetoxi silano (DCPMS) como donador externo y con trietilaluminio (TEA).

- 25 El copolímero muestra una amplia distribución de los pesos moleculares obtenidos mediante el uso de una barrera de líquido de conformidad con el proceso descrito en EP 1012195. Las partículas del polímero que salen del reactor se someten a un tratamiento de vapor para eliminar los monómeros reactivos y las sustancias volátiles y luego se secan. Las principales condiciones operativas y características de los polímeros producidos se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo comparativo		7
Componente catalizador TEA/sólido, g/g		5
TEA/DCPMS, g/g		4
C ₆ /(C ₃ +C ₆), mol/mol	Tubo vertical ascendente	0,030
C ₆ /(C ₃ +C ₆), mol/mol	Tubo vertical descendente	0,034
C ₂ /(C ₃ +C ₂), mol/mol	Tubo vertical ascendente	0,005
C ₂ /(C ₃ +C ₂), mol/mol	Tubo vertical descendente	0,002
etileno C2; propileno C3; 1-hexeno C6		

Los polímeros de los ejemplos comparativos 6 y 7 fueron incorporados con aditivos y peróxidos de conformidad con la tabla 5. Las mezclas de polímeros se han colocado en una extrusora Berstorff de dos tornillos (L/D = 33) y se extruyeron en las siguientes condiciones:

5

- temperatura de la parte de la alimentación: 190-210° C;
- temperatura de fusión: 235-245° C;
- temperatura de la parte de la matriz: 210° C;
- velocidad: 15 kg/h;

10

- velocidad rotacional del tornillo: 250 rpm.

Tabla 5

Ejemplo comparativo		6	7
A.O.1010	% en peso	0,05	0,05
Ca stear.	% en peso	0,05	0,05
M.S.168	% en peso	0,1	0,1
Luperox	% en peso	0,025	0,02

Se han producido películas orientadas biaxialmente de los polímeros de los ejemplos comparativos 6 a 7. El análisis de las películas y las características de los polímeros se informan en la Tabla 6.

15

Tabla 6

Ejemplo comparativo		6	7
XS	%	8	6
Índice de polidispersidad		5,4	4,1
MFR	g/10min	5	5,5
C6 NMR	% en peso	1,3	3
C2 NMR	% en peso	3,3	1,2
Tm	°C	141	136
SIT en BOPP	°C	122	118
Tm-SIT	°C	19	18

Mediante la comparación de los valores de las diferencias entre el punto de fusión y la SIT de la película en las tablas 3 y 6 se puede ver que los terpolímeros de conformidad con la presente invención muestran un delta superior, que es una característica muy útil ya que amplía su operativa ventana.

20

REIVINDICACIONES

1. Un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno que contiene de 1,0% en peso a 2,5% en peso de unidades derivadas de etileno y de 2,0% en peso a 3,5% en peso de unidades derivadas de 1-hexeno. La suma de la cantidad de unidades derivadas de propileno, etileno y 1-hexeno es 100. El terpolímero tiene las siguientes características:

5 a) cumple la siguiente relación (i):

$$0.5 < C_6 - C_2 < 1.7 \text{ (i)}$$

donde C₂ es el contenido en % en peso de unidades derivadas de etileno y C₆ es el contenido en % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno.

b) tiene un índice de polidispersidad (PI), que oscila entre 2 y 4,5;

10 c) la temperatura de fusión oscila entre 125°C y 138°C;

d) su temperatura de fusión (T_m) y la suma del contenido de etileno (C₂ % en peso) y el contenido de 1-hexeno (C₆ % en peso) cumple la siguiente relación (ii):

$$C_2 + C_6 < 37 - 0,24 * T_m \text{ (ii)}$$

15 e) tiene un índice de fluidez (MFR), medido de conformidad con el método ISO 1133, que oscila entre 4 y 7 g/10' dg/min.

2. El terpolímero de conformidad con la reivindicación 1, donde la relación es

$$0,7 < C_6 - C_2 < 1,7.$$

3. El terpolímero de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, donde el contenido de unidades derivadas de etileno oscila entre 1,5% en peso y 2,5% en peso.

20 4. El terpolímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno oscila entre 2,5% en peso y 3,5% en peso.

5. La temperatura de fusión (T_m) y la suma del contenido de etileno (C₂ % en peso) y el contenido de 1-hexeno (C₆ % en peso) cumple la siguiente relación (ii):

$$C_2 + C_6 < 36,8 - 0,24 * T_m.$$

25 6. El terpolímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura de cristalización oscila entre 80°C y 95°C.

7. El terpolímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la temperatura de inicio de sellado (SIT) oscila entre 100°C y 120°C.

8. Una película que comprende el terpolímero de las reivindicaciones 1 a 8.

30 9. Una película orientada biaxialmente (BOPP) que comprende el terpolímero de las reivindicaciones 1 a 8.