

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 689**

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/EP2011/064936**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12031952**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11749839 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2614093**

54 Título: **Películas que comprenden terpolímeros en base a polipropileno**

30 Prioridad:

**14.09.2010 US 403368 P**  
**06.09.2010 EP 10175394**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.07.2017**

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 2 627 689 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

Películas que comprenden terpolímeros en base a polipropileno.

La presente invención divulga un terpolímero de propileno/etileno/1-hexano particularmente adecuado para la producción de películas biaxialmente orientadas.

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

El documento EP 483 523 se refiere a composiciones de polímeros cristalinos de propileno de la presente invención que comprenden (porcentaje en peso):

10 A) 30-65%, preferiblemente 35-65%, más preferiblemente 45-65% de un copolímero de propileno con una alfa olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> que contiene de 98 a 80%, preferiblemente de 95% a 85% de propileno;

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 una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, conteniendo dicho copolímero de 2 a 10% de etileno, preferiblemente de 7 a 9% cuando la alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> no está presente y 0,5 a 5%, preferiblemente de 1 a 3% de etileno, cuando la alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> está presente.

15 La alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> se selecciona preferiblemente de 1-buteno; 1-penteno; 1-hexeno; 4-metil-1-penteno; y 1-octeno. Particularmente preferido es el 1-buteno.

Pueden obtenerse mejores resultados en términos de temperatura inicial de sellado al usar 1-hexeno en lugar del monómero preferido 1-buteno en rangos particulares.

20 El documento WO2006/002778 se refiere a un sistema de tuberías que comprende un terpolímero de propileno/etileno y alfa olefina en donde el contenido de etileno es de 0 a 9% en mol, preferiblemente de 1 a 7% en mol y el contenido de 1-hexeno varía de 0,2 a 5% p. El solicitante encontró que es posible seleccionar de estos rangos una composición que tenga propiedades mejoradas a ser usadas para las películas.

25 El documento US 6.365.682 se refiere a terpolímeros en base a propileno a ser usados para películas. El contenido de etileno varía en general de 1 a 10%p. y la alfa olefina varía de 5 a 25%p. Para la preparación de películas se indican terpolímeros que tengan un contenido de etileno que varía de 0,9 a 3%p y un contenido de alfa olefina que varía de 1 a 15%p. Solo se ejemplifican el terpolímero de propileno/etileno y 1-buteno. El solicitante encontró que cuando 1-hexeno se usa en una cantidad particular las características de las películas pueden mejorarse.

30 El solicitante ha encontrado ahora que al usar un proceso de polimerización particular es posible obtener terpolímeros que tengan un alto punto de fusión, una temperatura inicial de sellado (SIT) muy baja a un contenido relativamente bajo de comonómeros. Esto permite obtener películas con características mejoradas al usar una cantidad baja de comonómeros.

Por lo tanto un objeto de la presente invención es una película que comprenda un terpolímero que contiene propileno, etileno y 1-hexeno; en donde

(i) el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 1,2%p. a 2,5%p.

35 (ii) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía de 2,5%p. a 3,5p.;

(iii) la cantidad (%p.) de 1-hexeno (C6), la cantidad (%p.) de etileno (C2) y el punto de fusión (Tm) del terpolímero cumplen con la siguiente relación (1)

$$T_m > 157 - (C_2 + 0,8C_6) * 6 \quad (1)$$

Preferiblemente la relación (1) es  $T_m > 158 - (C_2 + 0,8C_6) * 6$ ; más preferiblemente  $T_m > 159 - (C_2 + 0,8C_6) * 6$ ;

40 (iv) el índice de polidispersidad (PI) varía de 3,5 a 6,0.

El terpolímero de la película de la presente invención exhibe preferiblemente una temperatura inicial de sellado (SIT) comprendida entre 90°C y 120°C, más preferiblemente entre 100°C y 115°C; incluso más preferiblemente entre 105°C y 113°C.

45 La temperatura de cristalización varía preferiblemente de 70°C a 100°C, preferiblemente de 80°C a 95°C; más preferiblemente de 85°C a 95°C;

La velocidad de flujo en estado fundido (MFR) (ISO 1133 230°C, 2,16 kg) del terpolímero de la película de la presente invención varía de 2 a 20g/10 min; preferiblemente de 3 a 10 g/10 min.

Para alcanzar la MFR del terpolímero de la película de la presente invención también es posible reducir la viscosidad de un polímero que tenga una MFR más baja. Para reducir la viscosidad el polímero puede usarse un agente reductor de viscosidad conocido tal como los peróxidos. Con la reducción de la viscosidad es posible ajustar la MFR del producto.

Los terpolímeros de la película de la presente invención tienen una estereoregularidad de tipo isotáctica de las secuencias propilénicas, lo cual es claro por el bajo valor de contenido extraíble de xileno que es menor que 15%; preferiblemente menor que 12%.

Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría se cree que el hecho de que, incluso con un contenido alto de comonómeros, los terpolímeros de la presente invención muestren un alto punto de fusión se debe al hecho de que al usar el proceso de polimerización descrito a continuación es posible obtener un terpolímero que sea multimodal en su composición, es decir, el terpolímero resultante contiene varias fracciones que tienen un contenido bajo de comonómeros, siendo dichas fracciones responsables del alto punto de fusión y dicho terpolímero contiene fracciones que tienen un contenido de comonómero bastante alto, siendo dichas fracciones responsables de la SIT baja.

El alto punto de fusión permite que el terpolímero sea procesado fácilmente especialmente en la producción de películas. Al mismo tiempo, la SIT baja permite que el terpolímero se use fácilmente en varios materiales tales como películas de múltiples capas.

El terpolímero usado en la presente invención puede prepararse mediante polimerización en uno o más pasos de polimerización. Dicha polimerización puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores Ziegler-Natta. Un componente esencial de dichos catalizadores es un componente catalizador sólido que comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno, y un compuesto donante de electrones, ambos soportados en un haluro de magnesio en forma activa. Otro componente esencial (co-catalizador) es un compuesto de organoaluminio, tal como un compuesto de alquilo de aluminio.

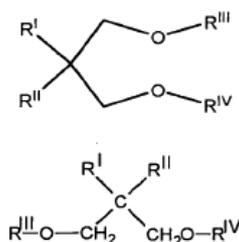
Se agrega opcionalmente un donante externo.

Los catalizadores usados en general 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 antes mencionadas son bien conocidos en la literatura de patentes; los catalizadores descritos en la patente US 4.399.054 y Patente europea 45977 son particularmente ventajosos. Otros ejemplos pueden encontrarse en la patente US 4.472.524.

Los componentes catalizadores usados en dichos catalizadores comprenden, como donantes de electrones (donantes internos), compuestos seleccionados del grupo que consiste en éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos.

Compuestos donantes de electrones particularmente adecuados son ésteres de ácido ftálico y 1,3-diéteres de la fórmula:



en donde  $R^I$  y  $R^{II}$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_{18}$  o arilo  $C_7$ - $C_{18}$ ;  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1$ - $C_4$ ; o son los 1,3-diéteres en los cuales el átomo de carbono en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica compuesta por 5, 6 o 7 átomos de carbono o por 5-n o 6-n' átomos de 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, conteniendo dicha estructura dos o tres insaturaciones (estructura ciclopoliénica), y opcionalmente siendo condensada con otras estructuras cíclicas, o sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados; radicales cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y halógenos, o siendo condensada con otras estructuras cíclicas y sustituidos con uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente que también pueden estar ligados a las estructuras cíclicas condensadas; conteniendo uno o más de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas opcionalmente uno o más heteroátomo(s) como sustituyentes para los átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

Éteres de este tipo se describen en las solicitudes de patente europeas 361493 y 728769.

Ejemplos representativos de dichos diéters son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.

5 Otros compuestos donantes de electrones adecuados son ésteres de ácido ftálico, tales como diisobutilo, dioctilo, difenilo y ftalato de bencilbutilo.

La preparación del componente catalizador mencionado anteriormente se lleva a cabo de acuerdo con varios métodos.

10 Por ejemplo, un aducto de  $MgCl_2 \cdot nROH$  (en particular en la forma de partículas esféricas) en donde n es en general de 1 a 3 y ROH es etanol, butanol o isobutanol, se hace reaccionar con un exceso de  $TiCl_4$  que contiene el compuesto donante de electrones. La temperatura de reacción en general es de 80 a 120°C. El sólido se aísla entonces y se hace reaccionar una vez más con  $TiCl_4$ , en presencia o ausencia del compuesto donante de electrones, después de lo cual se separa y se lava con alícuotas de un hidrocarburo hasta que todos los iones de cloro hayan desaparecido.

En el componente catalizador sólido el compuesto de titanio, expresado como Ti, se presenta en general en una cantidad de 0,5 a 10% en peso. La cantidad de compuesto donante de electrones que permanece fijado en el componente catalizador sólido en general es de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio.

15 Los compuestos de titanio, que pueden usarse para la preparación del componente catalizador sólido, son los haluros y los alcoholatos de halógeno 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. Otras reacciones son conocidas en la literatura, que causan la formación de haluro de magnesio en forma activa comenzando desde los compuestos de magnesio que no sean haluros, tales como carboxilatos de magnesio.

20 Los compuestos de Al-alquilo usados como co-catalizadores comprenden los Al-trialquilos, tales como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo y compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos Al ligados unos a otros por medio de átomos de O o N, o grupos  $SO_4$  o  $SO_3$ .

El compuesto de Al-alquilo se usa en general en una cantidad tal que la relación Al/Ti es de 1 a 1000.

25 Los compuestos donantes de electrones que pueden usarse como donantes externos incluyen ésteres de ácido aromático tales como benzoatos de alquilo y en particular compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR, donde R es un radical hidrocarburo.

30 Ejemplos de compuestos de silicio son  $(tert\text{-butil})_2Si(OCH_3)_2$ ,  $(ciclohexil)(metil)Si(OCH_3)_2$ ,  $(ciclopentil)_2Si(OCH_3)_2$  y  $(fenil)_2Si(OCH_3)_2$  y  $(1,1,2\text{-trimetilpropil})Si(OCH_3)_3$ . 1,3-diéters que tienen las fórmulas descritas anteriormente también pueden usarse de manera ventajosa. Si el donante interno es uno de estos diéters, los donantes externos pueden omitirse.

35 En particular, incluso si muchas otras combinaciones de los componentes de catalizadores mencionados previamente pueden permitir obtener composiciones de polímero de propileno de acuerdo con la presente invención, los terpolímeros se preparan preferiblemente usando catalizadores que contienen un ftalato como donante interno y  $(ciclopentilo)_2Si(OCH_3)_2$  como donante externo o los 1,3-diéters mencionados como donantes internos. Dichos polímeros de propileno-etileno-hexeno-1 se producen con un proceso de polimerización ilustrado en la solicitud EP 1 012 195.

40 En detalle, dicho proceso comprende alimentar los monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto de polímero de dichas zonas de polimerización. En dicho proceso las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una (primera) de dichas zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización rápidas, dejan dicho tubo ascendente e ingresan en otra (segunda) zona de polimerización (tubo descendente) a través del cual fluyen hacia abajo en una forma densificada bajo la acción de gravedad, dejan dicho tubo descendente y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo así una circulación de polímero entre el tubo ascendente y el tubo descendente.

45 En el tubo descendente se alcanzan valores altos de densidad del sólido, lo cual se acerca a la densidad en masa del polímero. Por lo tanto puede obtenerse una ganancia positiva en la presión junto a la dirección de flujo, de manera que se vuelve posible reintroducir el polímero en el tubo ascendente sin la ayuda de medios mecánicos especiales. De esta manera, se configura una circulación en "bucle" que se define por el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida en el sistema.

50 En general, la condición de rápida fluidización en el tubo ascendente se estabiliza al alimentar una mezcla gaseosa que comprende los monómeros relevantes a dicho tubo ascendente. Es preferible que la alimentación de la mezcla gaseosa se realice por debajo del punto de reintroducción del polímero en dicho tubo ascendente mediante el uso, cuando sea apropiado, de medios distribuidores de gas. La velocidad de gas de transporte en el tubo ascendente es más alta que la velocidad de transporte en condiciones de operación, preferiblemente de 2 a 15 m/s. En general, el polímero y la mezcla gaseosa que salen del tubo ascendente se transportan a una zona de separación de sólido/gas. La separación de sólido/gas puede realizarse usando medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero

ingresa al tubo descendente. La mezcla gaseosa que deja la zona de separación se comprime, enfría y transfiere, si es apropiado con la adición de monómeros de recarga y/o reguladores de peso molecular, al tubo ascendente. La transferencia puede realizarse por medio de una línea de reciclaje para la mezcla gaseosa.

5 El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización puede realizarse midiendo la cantidad de polímero que deja el tubo descendente usando medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, tales como válvulas mecánicas.

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

10 Este proceso de primera etapa puede llevarse a cabo a presiones de operación de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 6 MPa.

15 De manera ventajosa, uno o más gases inertes se mantienen en las zonas de polimerización, en tales cantidades que la suma de la presión parcial de los gases inertes es preferiblemente entre 5 y 80% de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser nitrógeno o propano, por ejemplo. Los diversos catalizadores son alimentados al tubo ascendente en cualquier punto de dicho tubo ascendente. Sin embargo, también pueden alimentarse en cualquier punto del tubo descendente. El catalizador puede estar en cualquier estado físico y, por lo tanto, pueden usarse catalizadores en estado sólido o líquido.

El terpolímero divulgado en la presente puede mezclarse con aditivos comúnmente empleados en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores de la luz, estabilizadores de calor, agentes de nucleación, colorantes y rellenos.

20 Un objeto adicional de la presente invención son películas orientadas biaxialmente (BOPP) que comprenden el terpolímero divulgado en la presente. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención sin ningún efecto limitante.

### Ejemplos

#### Métodos de caracterización

25 - Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Determinadas por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Pesando  $6 \pm 1$  mg, se calienta hasta  $220 \pm 1^\circ\text{C}$  a una tasa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantiene a  $220 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 2 minutos en corriente de nitrógeno y luego se enfría a una tasa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , manteniendo así a esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego, la muestra se fusiona de nuevo a una tasa de aumento de temperatura de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $220^\circ\text{C} \pm 1$ . Se registra el barrido de fusión, se obtiene un termograma y a partir de esto, se leen las temperaturas de fusión y temperaturas de cristalización.

30 - Velocidad de flujo en estado fundido: Determinada de acuerdo con el método ISO 1133 ( $230^\circ\text{C}$ , 2,16 kg).

35 - Solubilidad en xileno: Se determinó de la siguiente manera: 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno se introducen en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución clara obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a  $25^\circ\text{C}$  durante 30 minutos también. El sólido formado de este modo se filtra en papel de rápida filtración. 100 ml del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a  $80^\circ\text{C}$  al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Se calcula entonces el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

40 - Contenido de 1-hexeno y etileno: Determinado por espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -NMR en terpolímeros: **Análisis de NMR.** Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR se adquieren en un espectrómetro AV-600 que opera a 150,91 MHz en el modo de transformación de Fourier a  $120^\circ\text{C}$ . El pico del propileno CH se usó como referencia interna a 28,83. El espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR se adquiere usando los siguientes parámetros:

Anchura espectral (SW)	60 ppm
Centro del espectro (O1)	30 ppm
Secuencia de desacoplamiento	WALTZ 65_64pl
Programa de pulso <sup>(1)</sup>	ZGPG
Duración del pulso (P1) <sup>(2)</sup>	para $90^\circ$
Número total de puntos (TD)	32K
Retraso de relajación <sup>(2)</sup>	15 s

## ES 2 627 689 T3

Número de transitorios <sup>(3)</sup> 1500

La cantidad total de 1-hexeno y etileno como porcentaje molar se calcula del diad usando las siguientes relaciones:

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

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

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

- 5 Se han calculado asignaciones del espectro de <sup>13</sup>C NMR de copolímeros de propileno/1-hexeno/etileno de acuerdo con la siguiente tabla:

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

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

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

en la que G<sub>c</sub> es el módulo de cruzamiento que se define como el valor (expresado en Pa) en el cual G' = G'', en donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

- 15 Determinación de la SIT.

Para cada prueba se superponen dos de las películas de BOPP en alineación, siendo las capas adyacentes capas de la composición de prueba particular. Los especímenes superpuestos se sellan a lo largo de uno de los lados de 2 cm con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es 5 segundos a una presión de 0.1

N/mm<sup>2</sup>. La temperatura de sellado se aumenta de 2°C para cada sello, comenzando desde aproximadamente 10°C menos que la temperatura de fusión de la composición de prueba. Las muestras selladas se dejan enfriar y luego sus extremos no sellados se unen a una máquina Instron donde se evalúan a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

5 La SIT es la temperatura inicial de sellado a la cual el sello no se quiebra cuando se aplica una carga de al menos 2 Newtons en dichas condiciones de prueba.

Opacidad en película

Determinada en películas de 50 µm de grosor de la composición de prueba. La medición se lleva a cabo en una porción de 50x50 mm cortada de la zona central de la película.

10 El instrumento usado para la prueba fue un fotómetro Gardner con medidor de opacidad UX-10 equipado con una lámpara G.E. 1209 y filtro C. La calibración del instrumento se realizó llevando a cabo una medición en ausencia de la muestra (0% Opacidad) y una medición con haz de luz interceptado (100% Opacidad).

Brillo en la película

Determinado en los mismos especímenes que para la Opacidad.

15 El instrumento usado para la prueba fue un modelo de fotómetro 1020 Zehntner para las mediciones del incidente. La calibración se realizó llevando a cabo una medición en el ángulo de incidencia de 60° en vidrio negro que tenía un Brillo estándar de 96,2% y una medición de un ángulo de incidencia de 45° en vidrio negro que tenía un Brillo estándar de 55,4%.

Ejemplos 1-2 y Ejemplos comparativos 3-7

20 Se prepara un copolímero mediante la polimerización de propileno, etileno y hexeno-1 en presencia de un catalizador en condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización como se describe en EP 1 012 195.

El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, tubo ascendente y tubo descendente. Se establecen condiciones de fluidización rápida en el tubo ascendente al reciclar gas del separador de gas-sólido.

25 En los ejemplos 1 y 2 la composición gaseosa en los dos soportes del reactor se han diferenciado mediante el uso de una alimentación de "barrera" de acuerdo con lo que se describe en el documento EP 1 012 195. Esta corriente se alimenta de propileno en la parte superior más grande del tubo descendente. En los ejemplos comparativos 3-7 no se ha usado la alimentación de barrera.

30 El catalizador empleado comprende un componente catalizador preparado mediante analogía con el ejemplo 5 del documento EP-A-728 769 pero usando MgCl<sub>2</sub>·1.7C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH microesferoidal en lugar de MgCl<sub>2</sub>·1C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Dicho componente catalizador se usa con di-ciclopentil dimetoxi silano (DCPMS) como donante externo y con trietilaluminio (TEA).

Las partículas de polímero que salen del reactor se someten a un tratamiento de vapor para eliminar los monómeros reactivos y sustancias volátiles y luego se seca. Las principales condiciones operativas y características de los polímeros producidos se indican en las Tablas 1-3.

35

Tabla 1

Ejemplos		1	2
TEA/componente catalizador sólido, g/g		4	5
TEA/DCPMS, g/g		4	5
C <sub>6</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> ), mol/mol	Tubo ascendente	0,03	0,03
C <sub>6</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> ), mol/mol	Tubo descendente	0,038	0,038
C <sub>2</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> ), mol/mol	Tubo ascendente	0,023	0,022
C <sub>2</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> ), mol/mol	Tubo descendente	0,0035	0,004
C2 etileno; C3 propileno; C6 1-hexeno			

Tabla 2

Ejemplos		3*	4*	5*	6*	7*
TEA/componente catalizador sólido, g/g		5	5	5	5	5
TEA/DCPMS, g/g		4	4	4	4	4
C <sub>6</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> ), mol/mol	Tubo ascendente	0,024	0,026	0,033	0,033	0,031
C <sub>2</sub> /(C <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> ), mol/mol	Tubo ascendente	0,007	0,011	0,016	0,015	0,015
* comparativo						
C2 etileno; C3 propileno; C6 1-hexeno						

Los Ejemplos se han agregado a aditivos y peróxidos de acuerdo con las tablas 3 y 4. Luego la mezcla de polímero se coloca en un extrusor de tornillo doble Berstorff (L/D=33) y es extrudada en las siguientes condiciones operativas:

- 5
- temperatura de la parte de alimentación: 190-210°C;
  - temperatura de fusión: 235-245°C;
  - temperatura de la parte de troquel: 210°C;
  - tasa de flujo: 15 kg/h;
  - velocidad de rotación del tornillo: 250 rpm.

Tabla 3

ejemplos		1	2
Irganox 1010	%p.	0,05	0,05
Estearato de calcio	%p.	0,05	0,05
Irgafos 168	%p.	0,1	0,1
Luperox 101	%p.	0,017	0,013

Tabla 4

ejemplos		3*	4*	5*	6*	7*
Irganox 1010	%p.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Estearato de calcio	%p.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Irgafos 168	%p.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Luperox 101	%p.	0,02	0,032	0,025	0,025	0,025
*Comparativo						

- 15
- Se han producido películas orientadas biaxialmente de los polímeros de los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-5. El análisis de las películas y las características de los polímeros se indican en las tablas 5 y 6.

Tabla 5

Ejemplo		1	2
MFR	g/10 min	6,2	6,6
C6 NMR	%	3,3	3,3
C2 NMR	%	1,3	1,3
PI		3,9	4,1
XS	%	11,3	11,1
IZOD 23°C 24h	KJ/M2	7	6
Tm	°C	136,6	137,1
Tc	°C	90,9	90,2
SIT en BOPP	°C	110	111
Opacidad en película	%	0,2	0,3
Brillo en película (45')		96,6	95

Tabla 6

		Ej1*	Ej2*	Ej3*	Ej4*	Ej5*
<b>MFR</b>	g/10min	1,2	0,69	0,93	1,9	0,9
<b>XS</b>	%	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
<b>C6 NMR</b>	<b>%p.</b>	<b>2,7</b>	<b>2,7</b>	<b>2,9</b>	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>
<b>C2 NMR</b>	<b>%p.</b>	<b>1,7</b>	<b>1,8</b>	<b>1,6</b>	<b>1,0</b>	<b>1,3</b>
IZOD 23°C 24h	KJ/M2	6,7	7,2	6,7	4,7	5,1
<b>Tm</b>	<b>°C</b>	<b>132,3</b>	<b>132,3</b>	<b>132,1</b>	<b>137,9</b>	<b>137,1</b>
Tc	°c	88,1	86,6	86,6	97,1	96,7
<b>SIT en BOPP</b>	<b>°C</b>	<b>110</b>	<b>110</b>	<b>110</b>	<b>116</b>	<b>116</b>
Opacidad en película	%	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2
Brillo en película (45')	N	95,2	96,1	96	95,9	96,3
* comparativo						

- 5 Al comparar las características indicadas en la tabla 5 y las características indicadas en la tabla 6 es posible notar que existe una mejora del punto de fusión junto con una SIT muy baja. En particular, el ejemplo 1 tiene la misma suma de contenido de comonomero del ejemplo comparativo 3, la SIT es la misma pero el punto de fusión es 136,6 vs 132,3.

**REIVINDICACIONES**

1. Una película que comprende un terpolímero que contiene propileno, etileno y 1-hexeno en donde:

(i) el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 1,2%p. a 2,5%p.;

(ii) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía de 2,5%p. a 3,5%p.;

5 (iii) la cantidad (%p.) de 1-hexeno (C6), la cantidad (%p.) de etileno (C2) y el punto de fusión (Tm) del terpolímero cumplen con la siguiente relación (1)

$$Tm > -(C2 + 0,8C6) * 6 + 157 \quad (1)$$

(iv) el índice de polidispersidad (PI) varía de 3,5 a 6,0.

2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la relación de terpolímero (1) es  $Tm > -(C2 + 0.8C6) * 6 + 158$ .

10 3. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en donde el terpolímero tiene una temperatura inicial de sellado (SIT) comprendida entre 90°C y 120°C.

4. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el terpolímero tiene la temperatura de cristalización que varía de 70°C a 100°C.

5. La película de las reivindicaciones 1-4 que es una película orientada biaxialmente (BOPP).

15