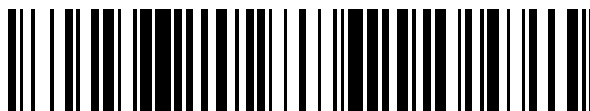


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 416**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2010 PCT/EP2010/069807**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11076637**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10793233 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2516517**

54 Título: **Calidad de soplado que muestra comportamiento de rigidez, transparencia y procesamiento superiores**

30 Prioridad:

23.12.2009 EP 09180613

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

26.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 639 416 T3

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

DESCRIPCIÓN

Calidad de soplado que muestra comportamiento de rigidez, transparencia y procesamiento superiores

La presente invención se refiere a nuevas películas sopladas por extrusión y su uso.

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

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

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

El hallazgo de la presente invención es que la película soplada por extrusión debe comprender una composición de polipropileno que comprende un polipropileno ramificado, como un polipropileno con forma de Y/H, es decir un polipropileno de alta resistencia del fundido, y además dicha composición de polipropileno debe someterse a reducción de la viscosidad o debe contener un polímero que tiene una alta velocidad de flujo del fundido.

30 De acuerdo con lo anterior la presente invención se refiere en una primera realización a una película soplada por extrusión que comprende una composición de polipropileno, dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno al azar (R-PP), un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) y opcionalmente un clarificador (C), en la que

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

(b) opcionalmente el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' de menos de 1,0, preferiblemente un índice de ramificación g' de 0,9 o menos,

(c) el clarificador (C) comprende al menos un agente de α -nucleación (N), y

en la que además

40 (i) el copolímero de propileno al azar (R-PP) es (químicamente) diferente del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP), preferiblemente el índice de ramificación g' del copolímero de propileno al azar (R-PP) es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP),

(ii) la película soplada por extrusión en estado fundido y/o la composición de polipropileno

(α) cumple(n) la ecuación (I)

45
$$T_f - T_c \leq 30 \text{ (I)}$$

en la que T_f es la temperatura de fusión [°C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_f de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la

ES 2 639 416 T3

norma ISO 11357-3;

T_c es la temperatura de cristalización [°C] de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3

y/o

- 5 (β) tiene(n) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 de 1,0 a 5,5 g/10 min.

Preferiblemente la película soplada por extrusión definida anteriormente y/o la composición de polipropileno definida anteriormente tiene(n)

(a) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1,2 a 3,0 medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3,0, y/o

- 10 (b) un contenido de gel determinado como la fracción insoluble en xileno caliente (XHI) igual o inferior al 1,0% en peso.

Alternativamente la presente invención se refiere en una segunda realización a una película soplada por extrusión que comprende una composición de polipropileno, dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno al azar (R-PP), un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) y opcionalmente un clarificador (C), en la que

- 15 (a) el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α-olefina C₂ a C₂₀,

(b) opcionalmente el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' de menos de 1,0, preferiblemente un índice de ramificación g' de 0,9 o menos,

- 20 (c) el clarificador (C) comprende al menos un agente de α-nucleación (N), y

en la que además

(i) el copolímero de propileno al azar (R-PP) es (químicamente) diferente del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP), preferiblemente el índice de ramificación g' del copolímero de propileno al azar (R-PP) es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP),

- 25 (ii) la película soplada por extrusión en estado fundido y/o la composición de polipropileno tiene(n)

(a) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1,2 a 3,0 medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3,0, y/o

(b) un contenido de gel determinado como la fracción insoluble en xileno caliente (XHI) igual o inferior al 1,0% en peso.

- 30 Preferiblemente la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno de la segunda realización

(a) cumple(n) la ecuación (I)

$$T_f - T_c \leq 30 \text{ (I)}$$

en la que

- 35 T_f es la temperatura de fusión [°C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_f de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3;

T_c es la temperatura de cristalización [°C] de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3 y/o

(b) tiene(n) una velocidad de flujo del fundido MFR₂ (230°C) medida según la norma ISO 1133 de 1,0 a 5,5 g/10 min.

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

Se ha encontrado de forma sorprendente que dicha película soplada por extrusión tiene propiedades superiores en comparación con películas sopladas por extrusión conocidas. La película soplada por extrusión de la presente invención se caracteriza por bajos valores excepcionales de turbidez, buena rigidez y buenos parámetros de procesamiento (véanse las tablas 1 a 3).

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

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

$$T_f - T_c \leq 30 \text{ (I)},$$

$$T_f - T_c \leq 25 \text{ (Ia)}$$

$$T_f - T_c \leq 22 \text{ (Ib)},$$

en las que

T_f es la temperatura de fusión [°C] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_f de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3;

T_c es la temperatura de cristalización [°C] de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3.

De manera adicional o alternativa la película de soplado por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película se caracteriza por una velocidad de flujo del fundido específico. La velocidad de flujo del fundido depende principalmente del peso molecular promedio. Esto se debe al hecho de que las moléculas largas confieren al material una tendencia de flujo inferior que las moléculas cortas. Un aumento en el peso molecular significa una disminución en el valor de MFR. La velocidad de flujo del fundido (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una boquilla definida bajo condiciones de temperatura y presión específicas y la medida de viscosidad del polímero que, a su vez, para cada tipo de polímero se influencia principalmente por su peso molecular pero también por su grado de ramificación. La velocidad de flujo del fundido medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se denota como MFR 2 (230°C). De acuerdo con lo anterior, se prefiere que la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película tiene (n) una MFR_2 (230°C) de al menos 0,5 g/10 min, como al menos 1,0 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5,5 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4,5 g/10 min, todavía más preferiblemente de 1,5 a 4,0 g/10 min, aún todavía más preferiblemente de 2,0 a 4,0 g/10 min.

Adicionalmente, como se indicó anteriormente la nueva película soplada por extrusión, es decir la composición de polipropileno que es parte de dicha película, debe comprender un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Dichos tipos de polímero mejoran la resistencia del fundido de la composición de polipropileno. De acuerdo con lo anterior se prefiere que la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película se caracterice(n) adicionalmente por un comportamiento de endurecimiento por deformación. De esta manera se aprecia que la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película tiene(n) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1,2 a 3,0, más preferiblemente de 1,4 a 2,8, todavía más preferiblemente de 1,5 a 2,7, medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3,0. El método de medición exacto se define en la sección de ejemplo.

Adicionalmente la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película

se puede definir adicionalmente por el contenido de gel. El contenido de gel es un buen indicador para la modificación química de la película soplada por extrusión, la composición de polipropileno o sus componentes. De acuerdo con lo anterior la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película se caracteriza(n) por el contenido de gel relativamente moderada, es decir de no más del 1,00% en peso, incluso más preferido de no más del 0,80% en peso, aún más preferido de no más del 0,50% en peso determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble en xileno en ebullición (fracción insoluble en xileno caliente, XHI). Por otro lado la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película debe comprender una cierta cantidad de polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). De acuerdo con lo anterior la cantidad de contenido de gel en la película soplada por extrusión y/o en la composición de polipropileno que es parte de dicha película es preferiblemente mayor del 0,15% en peso, más preferiblemente de al menos el 0,27% en peso. De esta manera un intervalo preferido para el contenido de gel de la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película es del 0,05 al del 0,90% en peso, como del 0,15 al 0,90% en peso, más preferido del 0,26 al 0,8% en peso.

Adicionalmente se aprecia que la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película está(n) libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como un caucho de propileno-etileno. En otras palabras la composición de polipropileno que es parte de la película soplada por extrusión no podrá ser una composición de polipropileno heterofásica, es decir un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido de compuestos solubles en xileno frío bastante alto. Por supuesto también la película soplada por extrusión como un todo está preferiblemente libre de una composición de polipropileno heterofásica. De acuerdo con lo anterior, la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película difiere(n) de dicho sistema heterofásico por un contenido de compuestos solubles en xileno frío bastante bajo (XCS). Por lo tanto la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película tiene(n) preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) de no más del 15,0% en peso, más preferiblemente de no más del 14,0% en peso, todavía más preferiblemente de no más del 12,0% en peso, como no más del 11,5% en peso.

Adicionalmente se aprecia que la composición de polipropileno está libre de cualquier material polimérico que tenga una alta velocidad de flujo del fundido. Por tanto, se prefiere que la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno esté libre de cualquier polímero, tal como polipropileno, que tenga una MFR₂ (230°C) de al menos 400 g/10 min, más preferiblemente de al menos 200 g/10 min, aún más preferiblemente de al menos 100 g/10 min, tal como de al menos 50 g/10 min.

Adicionalmente la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película se puede especificar por la cantidad de unidades de comonomero diferentes de propileno dentro de la película soplada por extrusión y la composición de polipropileno que es parte de dicha película, respectivamente. De acuerdo con lo anterior se aprecia que la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C₂ a C₂₀ diferentes de propileno no es mayor del 7,0% en peso, preferiblemente no mayor del 6,0% en peso, como no mayor del 5,5% en peso, en la película soplada por extrusión y/o la composición de polipropileno que es parte de dicha película.

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

El copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina C₂ a C₂₀, preferiblemente al menos otra α -olefina C₂ a C₁₀. De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno α -olefina C₄, α -olefina C₅, α -olefina C₆, α -olefina C₇, α -olefina C₈, α -olefina C₉ y α -olefina C₁₀. Más preferiblemente el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, en la que se prefieren etileno, 1-buteno y 1-hexeno. En particular se prefiere que el copolímero de propileno al azar (R-PP) consista de unidades derivadas de propileno y etileno. La cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C₂ a C₂₀ diferentes de propileno en el copolímero de propileno al azar (R-PP) está en el intervalo del 1,0 al 7,0% en peso, más preferiblemente del 1,5 al 6,0% en peso, aún más preferiblemente del 2,0 al 5,5% en peso.

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

Un requerimiento en la presente invención es que se distribuyan de forma aleatoria las unidades derivadas de α -olefinas C₂ a C₂₀ diferentes de propileno dentro del copolímero de propileno (R-PP). La aleatoriedad indica la cantidad de unidades de comonomero aisladas, es decir aquellas que no tienen otras unidades de comonomero en la vecindad, en comparación con la cantidad total de comonomeros en la cadena de polímero. En una realización

preferida, la aleatoriedad del copolímero de propileno al azar (RPP) es al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 50%, incluso más preferiblemente al menos el 60%, y aún más preferiblemente al menos el 65%.

Adicionalmente se aprecia que el contenido de compuestos solubles en xileno del copolímero de propileno al azar (R-PP) es bastante bajo. De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene preferiblemente una fracción soluble en xileno frío (XCS) medida según la norma ISO 6427 (23°C) de no más del 14,0% en peso, preferiblemente de no más del 13,0% en peso, todavía más preferiblemente de no más del 12,0% en peso, como no más del 11,5% en peso. De esta manera un intervalo preferido es del 1,0 al 14,0% en peso, más preferido del 1,0 al 13,0% en peso, aún más preferido del 1,2 al 11,0% en peso.

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

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

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

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

o más preferiblemente

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

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

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

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

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

De esta manera en una realización el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende dos fracciones que difieren en su contenido de comonómero, como contenido de etileno (preferiblemente cuando el solo comonómero en el copolímero de propileno al azar (RPP)), en el que la primera fracción está presente desde el 40 hasta el 60% en peso y la segunda fracción desde el 60 hasta el 40% en peso. En dicho caso el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende al menos dos fracciones, más preferiblemente consiste en dos fracciones, que tienen un contenido de comonómero, como contenido de etileno, que difiere de al menos el 2,0% en peso, más preferiblemente difiere de al menos el 2,5% en peso. Por otro lado la diferencia en el contenido de comonómero en las dos fracciones no debe ser muy alta, es decir no mayor del 6,0% en peso, preferiblemente no mayor del 5,0% en peso, para evitar cualesquier tendencias de separación. Por lo tanto se aprecia que el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende al menos dos fracciones, más preferiblemente consiste en dos fracciones, que tienen contenidos de comonómero que difieren del 2,0 al 6,0% en peso, más preferiblemente del 2,5 al 5,0% en peso. De acuerdo con lo anterior en una realización el copolímero de propileno al azar (R-PP) consiste en una primera fracción que es un

homopolímero de propileno y una segunda fracción que es un copolímero de propileno al azar que tiene un contenido de comonómero, preferiblemente contenido de etileno, de al menos el 2,0% en peso, más preferiblemente de al menos el 3,0% en peso, como al menos el 3,5% en peso.

5 Como se desprende de los términos utilizados en la presente invención el copolímero de propileno al azar (R-PP) es (químicamente) diferente del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Una diferencia esencial es que el copolímero de propileno al azar (R-PP) (en comparación con el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP)) es no ramificado. En otras palabras el copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene preferiblemente un mayor índice de ramificación g' en comparación con el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP), más preferiblemente el índice de ramificación g' del copolímero de propileno al azar (R-PP) es al
10 menos 0,95, como 1,0. Una característica específica adicional entre el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) y el copolímeros de propileno al azar (R-PP) es preferiblemente el contenido de gel expresado en la cantidad de la fracción insoluble en xileno caliente (XHI). De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene un contenido de gel por debajo del 0,15% en peso, más preferiblemente no tiene contenido de gel detectable.

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

Como se indicó anteriormente, la composición de polipropileno de la película soplada por extrusión de la invención debe al menos comprender (como componentes de polímero) un copolímero de propileno al azar (R-PP) y un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Los dos componentes se deben escoger de tal manera que
20 entre otras cosas se cumpla la MFR_2 requerida (230°C) de al menos 0,5 g/10 min, como al menos 1,0 g/10 min, para la película soplada por extrusión en estado fundido final y/o para la parte de composición de polipropileno de dicha película. En principio hay tres opciones posibles para lograr la velocidad de flujo del fundido deseada para la película soplada por extrusión en estado fundido final y/o para la parte de composición de polipropileno de dicha película. La primera usa un copolímero de propileno al azar (R-PP) con una MFR_2 (230°C) similar a la composición de polipropileno final y lo mezcla con el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Una vía alternativa es tomar un copolímero de propileno al azar (R-PP) que tiene una MFR_2 significativamente inferior (230°C) en
25 comparación con la composición de polipropileno final, degradar dicho copolímero de propileno al azar (R-PP), es decir reducir la viscosidad de dicho copolímero de propileno al azar (R-PP), y posteriormente mezclarlo con el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Una opción adicional es usar una mezcla de un copolímero de propileno al azar (R-PP) y el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) (opcionalmente con el clarificador (C)), en el que dicho copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene una MFR_2 significativamente inferior (230°C) en comparación con el producto final. Se reduce la viscosidad de dicha mezcla usando peróxido hasta obtener la MFR_2 requerida (230°C) de al menos 0,5 g/10 min, como al menos 1,0 g/10 min, para la composición de polipropileno final. Esta última opción es la más preferida.

35 Por consiguiente, teniendo en cuenta las diferentes opciones para crear una película soplada por extrusión en estado fundido final y/o una parte de composición de polipropileno de dicha película con una MFR_2 (230°C) de al menos 1,5 g/10 min, el copolímero de propileno al azar (R-PP) dentro de la composición de polipropileno tiene preferiblemente una MFR_2 (230°C) de no más de 4,5 g/10 min. Más preferiblemente el copolímero de propileno al azar (R-PP) dentro de la composición de polipropileno tiene una MFR_2 (230°C) de no más de 3,0 g/10 min. Por
40 consiguiente se aprecia en particular que el copolímero de propileno al azar (R-PP) dentro de la composición de polipropileno tiene una MFR_2 (230°C) en el intervalo de 1,0 a 4,5 g/10 min, más preferiblemente de 1,5 a 3,8 g/10 min, todavía más preferiblemente de 2,2 a 3,5 g/10 min.

En el caso en el que la composición de polipropileno de la película soplada por extrusión de la invención se obtiene sometiendo a reducción de la viscosidad el copolímero de propileno al azar (R-PP) o sometiendo a reducción de la
45 viscosidad la composición de polipropileno, el copolímero de propileno al azar (R-PP) usado tiene una MFR_2 (230°C) de al menos 0,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3,0 g/10 min, aún más preferiblemente de 1,0 a 2,5 g/10 min, como de 1,3 a 2,0 g/10 min. Preferiblemente el copolímero de propileno al azar (R-PP) inicialmente usado se elige de tal manera que la relación de reducción de viscosidad (MFR_2 final (230°C) / MFR_2 inicial (230°C)) es de 1,3 a 3,0, más preferiblemente de 1,4 a 2,5, en el que " MFR_2 inicial (230°C)" es la MFR_2 (230°C) del
50 copolímero de propileno al azar (R-PP) antes de la reducción de la viscosidad y " MFR_2 final (230°C)" es la MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno al azar (R-PP) tras la reducción de la viscosidad y/o la MFR_2 (230°C) de la composición de polipropileno tras la reducción de la viscosidad y/o la MFR_2 (230°C) de la película soplada por extrusión final.

La preparación del copolímero de propileno al azar (R-PP) así como la reducción de la viscosidad se definirán en
55 más detalle adelante.

Como requisito esencial adicional de la presente invención se debe utilizar un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Dichos tipos de polímeros se caracterizan por un cierto grado de ramificación. Los polipropilenos de alta resistencia del fundido posibles (HMS-PP) se llaman así polipropilenos Y/H y, por ejemplo se describe en el

documento EP 0 787 750, es decir, tipos de polipropileno ramificados individuales (polipropilenos Y que tiene una estructura principal con una única cadena lateral larga y una arquitectura semejante a una "Y") y los tipos de polipropileno en los que las cadenas de polímeros se acoplan con un grupo puenteado (una arquitectura que se asemeja a una "H"). Dichos polipropilenos se caracterizan por bastante alta resistencia del fundido. Un parámetro del grado de ramificación es el índice de ramificación g' . El índice de ramificación g' se correlaciona con la cantidad de ramificaciones de un polímero. El índice de ramificación g' se define como $g' = \frac{[IV]_{br}}{[IV]_{lin}}$ en la que g' es el índice de ramificación, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado e $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene el mismo peso molecular promedio ponderado (dentro de un intervalo de $\pm 10\%$) que el polipropileno ramificado. De este modo, un valor g' bajo es un indicador de un polímero altamente ramificado. En otras palabras, si se reduce el valor de g' , aumenta la ramificación del polipropileno. Se hace referencia en este contexto a B.H. Zimm y W. H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949). Este documento se incluye adjunto como referencia. De esta manera, se prefiere que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) sea inferior a 1,0, más preferiblemente igual o menor de 0,9, como menos de 0,8. En otra realización preferida, el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) será preferiblemente menor de 0,7.

El alto grado de ramificación del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) contribuye también a su resistencia del fundido. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) se caracterice adicionalmente por un comportamiento de endurecimiento por deformación. De esta manera se aprecia que el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,5 a 30,0, más preferiblemente de 5,0 a 20,0, medido a una velocidad de deformación de $3,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación de Hencky de 3,0.

Dicho polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) preferiblemente se obtiene al modificar, es decir modificar químicamente, un polipropileno. Dicha modificación es necesaria para alcanzar la estructura de ramificación y/o el fenómeno de endurecimiento por deformación del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). Dicha modificación también tiene influencia sobre el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP). De acuerdo con lo anterior se justifica definir el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) adicional y/o alternativamente por su contenido de gel. De esta manera se aprecia que el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) se caracteriza por un relativamente moderado contenido de gel, es decir de no más del 1,00% en peso, incluso más preferido de no más del 0,80% en peso, aún más preferido de no más del 0,50% en peso determinado como la cantidad relativa de polímero insoluble de xileno en ebullición (fracción insoluble en xileno caliente, XHI). Por otro lado el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) puede mostrar un cierto grado de ramificación y de esta manera una cierta cantidad de contenido de gel, es decir de al menos el 0,15% en peso, más preferiblemente de al menos el 0,27% en peso. Por lo tanto un intervalo preferido para el contenido de gel del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) es del 0,05 al 0,90% en peso, más preferido del 0,26 al 0,8% en peso.

Adicionalmente se prefiere que el propileno con resistencia del fundido (HMS-PP) tenga una MFR_2 (230°C) en un intervalo de 1,0 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente de 4,0 a 8,5 g/10 min, aún más preferiblemente de 6,0 a 8,0 g/10 min.

Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene una densidad de al menos 850 kg/m^3 , más preferiblemente de al menos 875 kg/m^3 y aún más preferiblemente de al menos 900 kg/m^3 .

Adicionalmente, preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene una densidad de no más de 950 kg/m^3 , más preferiblemente de no más de 925 kg/m^3 y aún más preferiblemente de no más de 910 kg/m^3 .

Preferiblemente, el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene un punto de fusión de al menos 140°C , más preferiblemente de al menos 150°C y aún más preferiblemente de al menos 160°C .

Como se indicó anteriormente, el propileno con resistencia del fundido (HMS-PP) es preferiblemente un polipropileno modificado. De acuerdo con lo anterior el propileno con resistencia del fundido (HMS-PP) se puede definir adicionalmente por la forma obtenida. De esta manera el propileno con resistencia del fundido (HMS-PP) es preferiblemente el resultado de tratar un polipropileno no modificado (A) con agentes que forman radicales térmicamente en descomposición y/o con radiación por ionización. Sin embargo en dicho caso existe un alto riesgo de que se degrade el polipropileno (A), lo que es perjudicial. De esta manera se prefiere que se logre la modificación mediante el uso de monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s) como unidad(es) de puenteo unidas químicamente. Un método adecuado para obtener el propileno con resistencia del fundido (HMS-PP) por ejemplo se describe en los documentos EP 0 787 750, EP 0 879 830 A1 y EP 0 890 612 A2. Todos los documentos se incluyen aquí como referencia. Por lo cual, la cantidad de peróxido está preferiblemente en el intervalo del 0,05 al 3,00% en peso con base en el polipropileno no modificado (A).

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

(i) propileno y

5 (ii) monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s).

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

15 La reacción del/de los monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s), preferiblemente que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) ≤ 10000 g/mol, sintetizado de uno y/o más monómeros insaturados con la composición de polímero de propileno se puede realizar en presencia de un agente que forma radicales térmicamente libres, por ejemplo agente que forma radicales libres de descomposición, como un peróxido descomponible térmicamente y/o radiación de ionización o radiación de microondas.

Los monómeros bifuncionalmente insaturados pueden ser

- compuestos de divinilo, tales como divinilnilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y divinilpropano;
- 20 - compuestos de alilo, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, metil maleato de alilo y éter de alilo vinilo;
- dienos, tales como 1,3-butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y 1,4-pentadieno;
- bis (maleimida) bis (citraconimida) aromática y/o alifática y mezclas de estos monómeros insaturados.

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

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

Ejemplos de dichos polímeros de bajo peso molecular son

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

Un polímero de bajo peso molecular preferido es polibutadieno, en particular un polibutadieno que tiene más del 50,0% en peso del butadieno en la configuración 1,2-(vinilo).

35 El polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) puede contener más de un monómero bifuncionalmente insaturado y/o polímero de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado. Incluso la cantidad más preferida de monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s) en el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) es del 0,01 al 10,0% en peso con base en dicho polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP).

40 Como se indicó anteriormente se prefiere que se utilice(n) el/los monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s) en la presencia de un agente que forma radicales libres térmicamente en descomposición.

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

En particular se prefieren los siguientes peróxidos enumerados:

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

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

10 perésteres y carbonatos de peroxi: peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, perazelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, perthalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4- nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitro-perbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbicyclo-(2,2,1)heptano, perbutirato de t-butil-4-carbometoxi, percarboxilato de tbutilciclobutano, peroxicarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t45 butilciclopropano, percinnamato de t-butildimetilo, perbenzoato de t-butil-2-(2,2-difenilvinilo), perbenzoato de t-butil-4-
15 metoxi, t-butilperbenzoato, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, pertoluato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, t-butil-2-propilperpenteno-2-oato, percarboxilato de t-butil-1-metilciclopropilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, percarboxilato de tbutil- N-succimido, percronato de t-butilo, ácido t-butil permaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato t-butilo y/o perpropionato de t-butilo;

20 o mezclas de estos agentes que forman radicales libres mencionados anteriormente.

El polipropileno no modificado (A) para preparar dicho polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene preferiblemente una MFR₂ (230°C) en un intervalo de 0,05 a 45,00 g/10 min. Más preferiblemente la MFR₂ (230°C) está en un intervalo de 0,05 a 35,00 g/10 min en caso de que el polipropileno no modificado (A) sea un homopolímero. Por otro lado la MFR₂ (230°C) está en un intervalo de 0,05 a 45,00 g/10 min en el caso de que el
25 polipropileno no modificado (A) sea un copolímero.

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

La expresión homopolímero de propileno como se utiliza a través de la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste substancialmente, es decir de más del 99,5% en peso, aún más preferiblemente de al menos el 99,7% en peso, como de al menos el 99,8% en peso, de unidades de propileno. En una realización
30 preferida solo las unidades de propileno en el homopolímero de propileno son detectables. El contenido de comonomero se puede determinar con espectroscopia infrarroja FT, tal como se describe a continuación en los ejemplos.

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

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

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

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

45 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o tert-butilbenzoato de aluminio, y

(ii) dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilidenosorbitol) y derivados de dibencilidenosorbitol sustituido con alquilo C₁-C₈, tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol), nonitol, 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metileno]-nonitol, y

(iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo 2,2'-metileno-bis (4, 6,-di-tert-butilfenil) fosfato de sodio o alhidroxi-bis[2,2'-metileno-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, y

(iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.

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

10 El contenido de agente de nucleación de la composición de polipropileno es preferiblemente hasta el 5% en peso. En una realización preferida, la composición de polipropileno de la presente invención contiene desde el 0,001 hasta el 1,0% en peso, preferiblemente desde el 0,005 hasta el 0,60% en peso, de una α -nucleación, en particular dibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 dibencilideno sorbitol) o un derivado de dibencilidenosorbitol, preferiblemente dimetildibencilidenosorbitol (por ejemplo 1,3: 2,4 di(metilbencilideno) sorbitol) y/o nonitol,1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O- [(4-propilfenil)metileno]-nonitol.

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

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

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

25 (a) del 70,0 al 95,0% en peso, preferiblemente del 75,0 al 93,0% en peso, del copolímero de propileno al azar (R-PP),

(b) del 5,0 al 20,0% en peso, más preferiblemente del 6,0 al 15,0% en peso, del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP), y

(c) del 0,01 al 5,0% en peso, más preferiblemente del 0,02 al 1,0% en peso, del clarificador (C),

30 con base en la composición de polipropileno total.

35 La composición de polipropileno de la película soplada por extrusión de la invención puede comprender componentes adicionales. Sin embargo se prefiere que la composición de polipropileno comprenda como componentes de polímero solo el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) como se definió anteriormente. De acuerdo con lo anterior las cantidades del copolímero de propileno al azar (R-PP), el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) y el clarificador (C) pueden no resultar en el 100% en peso con base en la composición de polipropileno total. De esta manera la parte restante hasta el 100,0% en peso se puede lograr mediante aditivos adicionales conocidos en la técnica. Sin embargo esa parte restante no deberá ser mayor del 10,0% en peso dentro de la composición total. Por ejemplo la composición de polipropileno de la invención puede comprender adicionalmente pequeñas cantidades de estabilizadores,
40 captadores de ácido, lubricantes, rellenos, agentes antiestáticos, plastificantes, colorantes, pigmentos o retardantes de llama. En general, estos se incorporan durante la granulación del producto pulverulento obtenido en la polimerización.

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

50 En una realización preferida la película soplada por extrusión comprende al menos el 80,0% en peso, más preferiblemente al menos el 90,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 95,0% en peso, aún más preferiblemente consiste en, la composición de polipropileno como se define en la presente invención. De esta manera se prefiere especialmente que la película soplada por extrusión comprenda como componentes de polímero solo el copolímero de propileno al azar (R-PP) y el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) como se

define en la presente invención y adicionalmente dicha película soplada por extrusión contiene de la composición de polipropileno como se define en la presente invención al menos el 80,0% en peso, más preferiblemente al menos el 90,0% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 95,0% en peso, aún más preferiblemente dicha película soplada por extrusión consiste en la composición de polipropileno como se define en la presente invención.

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

Adicionalmente la presente invención se refiere a un material de envasado que comprende la película soplada por extrusión de la presente invención.

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

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

- 15 Por ejemplo se puede preparar el copolímero de propileno al azar (R-PP) como se define en la presente invención al polimerizar, en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle, propileno opcionalmente junto con al menos otra α -olefina C_2 a C_{20} (comonómeros), en la presencia de un catalizador de polimerización para producir una parte del copolímero de propileno al azar (R-PP). Esta parte luego se transfiere a un reactor de fase de gas posterior, en el que en el reactor de fase de gas se hace reaccionar propileno en presencia de otro α -olefina(s) C_2 - C_{20} seleccionada adecuadamente (comonómeros) con el fin de producir una parte adicional en presencia de la producto de reacción de la primera etapa. Esta secuencia de reacción proporciona una mezcla de reactor de las partes (i) y (ii) que constituye un copolímero de propileno al azar (R-PP). Por supuesto, es posible por la presente invención que la primera reacción se lleve a cabo en un reactor de fase de gas mientras que la segunda reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de bucle. Adicionalmente, también es posible invertir el orden de las partes productoras de (i) y (ii), que se han descrito anteriormente en el orden de primera parte de producción (i) y luego la parte de producción (ii). El proceso discutido anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho de que proporciona etapas de reacción fácilmente controlables que permiten la preparación de una mezcla de reactor deseada. Las etapas de polimerización se pueden ajustar, por ejemplo, al seleccionar apropiadamente la carga de monómeros, carga de comonómero, carga de hidrógeno, temperatura y presión con el fin de ajustar adecuadamente las propiedades de los productos de polimerización obtenidos. En particular, es posible obtener una multimodalidad, preferiblemente la bimodalidad, del copolímero de propileno al azar (R-PP), con respecto al comonómero, como etileno, la distribución así como con respecto a los pesos moleculares y valores MFR_2 (230°C) durante dichos procedimientos de polimerización de múltiples etapas.

- 35 Dicho proceso se puede llevar a cabo utilizando cualquier catalizador adecuado para la preparación del copolímero de propileno al azar (R-PP). Preferiblemente, el proceso como se discutió anteriormente se lleva a cabo utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento (el llamado catalizador del tipo de cuarta y quinta generación para diferenciar del bajo rendimiento, los así denominados catalizadores de Ziegler-Natta de segunda generación). Un catalizador Ziegler-Natta adecuado para emplear de acuerdo con la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y al menos un donador de electrones (donador de electrones interno y/o externo, preferiblemente al menos un donador externo). Preferiblemente, el componente catalizador es un componente de catalizador con base en Ti-Mg y normalmente el cocatalizador es un compuesto con base en Al-alquilo. Los catalizadores adecuados, en particular, se describen en los documentos US 5.234.879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843.

- 45 Los donadores externos preferidos son los donadores a con base en silano conocidos, tales como dicitlopentildimetoxisilano o ciclohexilmetildimetoxisilano.

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

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

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

está dentro del intervalo de 50 a 130°C, más preferiblemente 80 a 100°C, a una presión en el intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente 15 a 35 bar, de nuevo con la opción de agregar hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular.

5 El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En realizaciones, el tiempo de residencia en la reacción en suspensión, por ejemplo el reactor de bucle, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo 0,5 a 2 horas, mientras que el tiempo de residencia en el reactor de fase de gas generalmente será de 1 a 8 horas.

10 Las propiedades del copolímero de propileno al azar (R-PP) producido con el proceso descrito anteriormente se pueden ajustar y controlar con las condiciones del proceso, como se conoce por el experto, por ejemplo por uno o más de los siguientes parámetros del proceso: temperatura, carga de hidrógeno, carga de comonomero, carga de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, dividido entre dos o más componentes de un polímero multimodal.

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

15 (a) mezclar

(i) un homopolímero de propileno no modificado y/o copolímero (A) como se definió anteriormente, preferiblemente un homopolímero de propileno no modificado con un peso molecular promedio ponderado (Mw) de 500.000 a 1.500.000 g/mol,

20 (ii) desde el 0,05 hasta el 3% en peso con base en los componentes de (i) y (ii), de un peróxido selecciona del grupo que consiste en peróxido de acilo, peróxido e alquilo, hidroperóxido, peréster y peroxicarbonato, y

(iii) opcionalmente diluido con solventes inertes,

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

25 (c) adsorción de monómeros bifuncionales volátiles, preferiblemente monómeros multifuncionales etilénicamente insaturados, como dienos C₄ a C₁₀ y/o compuestos de divinilo C₇ a C₁₀, por el homopolímero de propileno no modificado y/o copolímero (A), preferiblemente homopolímero de propileno no modificado (A), desde la fase de gas a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 60 a 100°C, donde la cantidad de los monómeros bifuncionalmente insaturados absorbidos es desde el 0,01 hasta el 10,00% en peso, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2,00% en peso, con base en el homopolímero de propileno (A),

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

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

(f) aglomerar el fundido.

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

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

40 Además, la composición de polímero según la presente invención puede prepararse combinando los componentes dentro de dispositivos de mezclado en estado fundido adecuados para preparar compuestos poliméricos, incluyendo en particular extrusores, extrusores de un único husillo así como extrusores de doble husillo. Otros dispositivos de mezclado en estado fundido adecuados incluyen extrusores planetarios o coamasadoras de un único husillo. Se prefieren especialmente extrusoras de doble husillo que incluyen secciones de mezclado y amasado de alta intensidad. Las temperaturas de fundido 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 y a un rendimiento de 10 a 500 kg/h y una velocidad de husillo de 50 a 200 rpm.

Como ya se identificó anteriormente, la composición de polipropileno o el copolímero de propileno al azar (R-PP) según la presente invención se somete a una etapa de reducción de la viscosidad. La reducción de la viscosidad puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida, pero normalmente la presente invención considera la reducción de la viscosidad química usando un agente de reducción de la viscosidad de peróxido. Los agentes de reducción de viscosidad típicos son 2,5-dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi) hexano (DHBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5- bis (terc-butil-peroxi) hexano-3 (DYBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo, (DCUP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), di- terc-butil-peróxido (DTBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Trigonox B y Luperox Di), tert-butilcumil-peróxido (Bcup) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (tert-butilperoxi- isopropil) benceno (DIPP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales de Perkadox 14S y Lupperox DC). Las cantidades adecuadas de peróxido que se van a emplear de acuerdo con la presente invención son en principio conocidas por el experto en la técnica y se pueden calcular fácilmente sobre la base de la cantidad de composición de polipropileno y/o copolímero de propileno al azar (R-PP) que se va a someter a reducción de viscosidad, el valor de MFR₂ (230°C) de la composición de polipropileno y/o copolímero de propileno al azar (R-PP) que se va a someter a r edución de viscosidad y la MFR₂ objetivo deseado (230°C) del producto que se va a obtener. De acuerdo con lo anterior, las cantidades típicas de agente de reducción de viscosidad de peróxido son desde el 0,005 hasta el 0,5% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,2% en peso, con base en la cantidad de polímero 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 peso molecular del producto de partida se rompen estadísticamente con mayor frecuencia que las moléculas de menor peso molecular, dando como resultado una reducción global del peso molecular promedio y un aumento de la velocidad de flujo del fundido.

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

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

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

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

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

Cuantificación de isotacticidad de polipropileno mediante espectroscopia de ¹³C RMN

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

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

Aleatoriedad

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

10 Aleatoriedad = contenido de etileno al azar (-P-E-P-)/el contenido total de etileno x 100%

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

15 La temperatura de fusión Tf y temperatura de cristalización Tc se miden con un dispositivo de calorimetría diferencial de barrido Mettler TA820 (DSC) sobre muestras de 3 ± 0,5 mg según la norma ISO 11357-3: 1999. Las temperaturas de cristalización y fusión se obtienen durante exploraciones de enfriamiento y calentamiento 10°C /min entre 30°C y 225°C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y exotermas, mientras que las entalpías de fusión y cristalización se tomaron como las integrales bajo estos picos. Las composiciones de acuerdo con la presente invención normalmente muestran al menos dos puntos de fusión distintos con claramente diferentes entalpías de fusión, el Tf (1), inferior, normalmente hace significativamente más del 50% de la entalpía de fusión total. La diferencia de acuerdo la fórmula (I) entonces se calcula como Tf (1) - Tc.

20 El contenido de etileno se mide con espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³CRMN. Al medir el contenido de etileno en polipropileno, una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 mm) se preparó por prensado en caliente. El área de picos de absorción 720 y 733 cm⁻¹ se midió con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró por los datos del contenido de etileno medidos por ¹³C-RMN. El contenido de una cualquiera de las α-olefinas C₄ a C₂₀ se determina con ¹³C-RMN; bibliografía: "IR-Spektroskopie für Anwender"; Wiley-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", Wiley-VCH, 1997.

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

El contenido de compuestos solubles en xileno frío de (XCS,% en peso): El contenido de compuestos solubles en xileno frío (XCS) se determina a 23°C según la norma ISO 6427.

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

Factor de endurecimiento por deformación:

35 La viscosidad extensional uniaxial $(\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}))$ se obtuvo de mediciones de flujo extensional uniaxial, realizadas en un Anton Paar MCR 501 acoplado con el dispositivo de extensión Sentmanat (SER-1). La temperatura para las mediciones del flujo extensional uniaxial se fijaron en 180°C, aplicando tasas de extensión que varía n desde 0,3 s⁻¹ hasta 10 s⁻¹ en un intervalo de deformación Hencky de 0,5 a 3,5. Particularmente se tuvo cuidado para la preparación de las muestras para el flujo extensional. Las muestras que tienen un espesor de 0,6 mm se prepararon por moldeo por compresión a 230°C seguido por enfriamiento lento a aproximadamente de 2°C/min hasta temperatura ambiente (no se utilizaron refrigeración por aire o agua forzada). Este procedimiento permitió obtener así muestras en forma de pozos libres de tensiones residuales. La muestra se dejó durante algunos minutos a la temperatura de ensayo de 180°C para asegurar la estabilidad térmica, antes de llevar a cabo las mediciones de flujo extensional uniaxial.

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

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

en la que,

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

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

5 La determinación de la envoltura viscoelástica lineal en extensión ($\eta_{LIVE}^+(t)$), utilizando IRIS Rheo Hub 2008, requiere el cálculo del espectro de tiempo de relajación discreta de los datos de módulo de almacenamiento y pérdida ($G', G''(\omega)$). Los datos viscoelásticos lineales ($G', G''(\omega)$) se obtuvieron mediante mediciones de barrido de frecuencia llevadas a cabo a 180°C, en un Anton Paar MCR 300 acoplado con placas paralelas de 25 mm. Los principios de cálculo subyacentes utilizados para la determinación del espectro de relajación discreta se describen en Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28:511519 (1989).

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

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

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

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

La turbidez se determina de acuerdo con ASTM D 1003-00 sobre las películas sopladas por extrusión con un grosor de 40 μm .

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

2. Preparación de los ejemplos

25 Los componentes se mezclaron de acuerdo con la tabla 1. Para la estabilización de los materiales se ha utilizado un paquete de aditivo convencional como el 0,2% en peso de Irganox B225 (tanda maestra de antioxidante suministrado por Ciba Specialty Chemicals, Suiza) y el 0,05% en peso de Ca- estearato (CAS-No. 1592-23-0). Para la etapa de reducción de la viscosidad, se añadió iniciador de peróxido (Trigonox 101, suministrado por Akzo Nobel) en una cantidad del 0,015% en peso. La mezcla se realizó en una extrusor de doble husillo (PRISM TSE24 relación L/D 40) con dos segmentos de alta intensidad de mezcla a temperaturas entre 190 y 240°C a un rendimiento de 10 kg/h, y una velocidad de husillo de 50 rpm. El material se extruyó a dos boquillas circulares de 3 mm de diámetro en un baño de agua para la solidificación de hebra y luego se granuló y se secó. Las películas se hicieron sobre la línea de película soplada W&H Monolayer (siete extrusores de 50 mm funcionando todos con el mismo material, rendimiento (total) 210 kg/hora, diámetro de boquilla 300 mm, espacio de boquilla 1,5 mm, relación de soplado de 1:2,5) con los siguientes parámetros de procesamiento:

Tabla 1: Parámetros de procesamiento

T(fundido)	°C	230
V(husillo)	rpm	80
V(línea)	m/min	15
d(FL)*	mm	600

35 Tabla 2: Composiciones de polipropileno

	R-PP	HMS	α -1
	[g]	[g]	[ppm]
CE 1	100,00	-	1000

ES 2 639 416 T3

	R-PP	HMS	α-1
IE 1*	85,00	15,00	1000
* sometido a reducción de la viscosidad			

R-PP: es el copolímero de etileno-propileno al azar comercial "RB709CF" de Borealis con un contenido de etileno del 3,9% en peso, una MFR₂ (230°C) de 1,5 g/10 min, una densidad de 902 kg/m³ y fracción soluble en xileno frío (XCS) del 7,0% en peso.

5 HMS: es el polipropileno de alta resistencia del fundido comercial Daploy™ WB180HMS de Borealis basado en un homopolímero de propileno, en el que el polipropileno de alta resistencia del fundido Daploy™ WB180HMS tiene una densidad de 905 kg/m³, un punto de fusión de 165°C, MFR₂ (230°C) de 6,0 g/10 min, una resistencia del fundido de 11,5 cN a una velocidad máxima de 242 mm/s, una

α-1: es el agente α-nucleación comercial Adekastab NA21.

Tabla 3: Propiedades de las composiciones de polipropileno

		CE 1	E 1
MFR	[g/10 min]	1,5	3,5
Tf(1)	[°C]	138	135
Hf(1)	[J/g]	95	60
Tf(2)	[°C]	-	155
Hf(2)	[J/g]	-	29
Tc	[°C]	124	125
SHF**	[-]	0,9	1,5
XCS	[% en peso]	7,0	6,5

"MFR" es MFR₂ (230°C)
 ** SHF es el factor de endurecimiento por deformación (SHF) medido a una velocidad de deformación de 3,0 s⁻¹ y una deformación de Hencky de 3,0

10

Tabla 3: Propiedades de la película soplada por extrusión

		CE1	E1
MFR ₂	[g/10 min]	1,5	3,5
Turbidez	[%]	7,3	4,4
Brillo interno	[%]	49	53
Brillo externo	[%]	49	55
<i>Prueba de tracción (MD)</i>			
Módulo	[MPa]	1009	1113
Límite de elasticidad	[MPa]	31,1	32,1
Extensión en rendimiento	[%]	52,2	39,7
Extensión a la rotura	[%]	520	5709
<i>Prueba de tracción (TD)</i>			
Módulo	[MPa]	1065	1075
Límite de elasticidad	[MPa]	27,1	28,0
Extensión en rendimiento	[%]	27,7	28,0
Extensión a la rotura	[%]	540	530

REIVINDICACIONES

1. Película soplada por extrusión que comprende una composición de polipropileno, dicha composición de polipropileno comprende un copolímero de propileno al azar (R-PP), un polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) y opcionalmente un clarificador (C), en la que
- 5 (a) el copolímero de propileno al azar (R-PP) comprende unidades derivadas de propileno y al menos otra α -olefina C_2 a C_{20} ,
- (b) el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene un índice de ramificación g' de menos de 1,0,
- (c) el clarificador (C) comprende al menos un agente de α -nucleación (N), y
- en la que además
- 10 (i) el índice de ramificación g' del copolímero de propileno al azar (R-PP) es más alto que el índice de ramificación g' del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP),
- (ii) la película soplada por extrusión en estado fundido y/o la composición de polipropileno
- (α) cumple(n) la ecuación (I)
- $$T_f - T_c \leq 30 \text{ (I)}$$
- 15 en la que T_f es la temperatura de fusión [$^{\circ}C$] que representa más del 50% de la entalpía de fusión total H_f de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3;
- T_c es la temperatura de cristalización [$^{\circ}C$] de la película soplada por extrusión en estado fundido o de la composición de polipropileno medida por DSC según la norma ISO 11357-3;
- 20 y/o
- (β) tiene(n) una velocidad de flujo del fundido MFR_2 (230 $^{\circ}C$) medida según la norma ISO 1133 de 1,0 a 5,5 g/10 min.
2. Película soplada por extrusión según la reivindicación 1, en la que la película y/o la composición de polipropileno tiene(n)
- 25 (a) un factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 1,2 a 3,0 medido a una velocidad de deformación de 3,0 s^{-1} y una deformación de Hencky de 3,0, y/o
- (b) un contenido de gel determinado como la fracción insoluble en xileno caliente (XHI) igual o inferior al 1,0% en peso y/o
- (c) una fracción soluble en xileno frío (XCS) de no más del 15,0% en peso.
3. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones, en la que la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno no es mayor del 7,0% en peso en la película soplada por extrusión y/o en la composición de polipropileno.
- 30 4. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades derivadas de α -olefinas C_2 a C_{20} diferentes de propileno está en el intervalo del 1,0 al 7,0% en peso en el copolímero de propileno al azar (R-PP).
- 35 5. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de propileno al azar (R-PP) tiene
- (a) una fracción soluble en xileno frío (XCS) determinada según la norma ISO 6427 de no más del 15,0% en peso, y/o
- (b) una MFR_2 (230 $^{\circ}C$) medida según la norma ISO 1133 de no más de 4,5 g/10 min.

6. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene factor de endurecimiento por deformación (SHF) de 3,5 a 30,0 medido a una velocidad de deformación de $3,0 \text{ s}^{-1}$ y una deformación de Hencky de 3,0.
- 5 7. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) comprende unidades derivadas de
- (i) propileno y
- (ii) monómero(s) bifuncionalmente insaturado(s) y/o polímero(s) de bajo peso molecular multifuncionalmente insaturado(s).
- 10 8. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP) tiene
- (a) una fracción insoluble en xileno caliente (XHI) de no más del 1,0% en peso, y/o
- (b) una MFR_2 (230°C) medida según la norma ISO 1133 de 1,0 a 10,0 g/10 min.
- 15 9. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno se ha sometido a reducción de viscosidad y la relación de reducción de viscosidad (MFR_2 final (230°C)/ MFR_2 inicial (230°C)) es de 1,3 a 3,0.
10. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el/los agente(s) de α -nucleación (N) se selecciona(n) del grupo que consiste en
- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, y
- (ii) dibencilidenosorbitol y derivados de dibencilidenosorbitol sustituido con alquilo C_1 - C_8 , y
- 20 (iii) sales de diésteres de ácido fosfórico, y
- (iv) polímero de vinilcicloalcano y polímero de vinilalcano.
11. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno comprende
- (a) del 70,0 al 95,0% en peso del copolímero de propileno al azar (R-PP),
- 25 (b) del 5,0 al 20,0% en peso del polipropileno de alta resistencia del fundido (HMS-PP), y
- (c) del 0,01 al 5,0% en peso del clarificador (C),
- con base en la composición de polipropileno total.
- 30 12. Película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha película soplada por extrusión comprende al menos el 80% en peso, preferiblemente consiste en, dicha composición de polipropileno
13. Uso de una composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la preparación de una película soplada por extrusión, preferiblemente película soplada por extrusión enfriada con aire.
14. Material de envasado que comprende una película soplada por extrusión según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12.