

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 152**

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: **27.10.2014 PCT/EP2014/072985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2014 E 14789297 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 3080172**

54 Título: **Películas metalizadas multicapa**

30 Prioridad:

09.12.2013 EP 13196265

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

19.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MARZOLLA, ROBERTA y
CAPUTO, TIZIANA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 647 152 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 metalizadas multicapa.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a terpolímeros de propileno, particularmente adecuados para ser usados para obtener películas tales como películas fundidas, películas bi- o mono-orientadas, películas sellables por calor y películas metalizadas que tienen buenas propiedades ópticas y excelentes propiedades de sellado combinadas con buenas propiedades de encogimiento y suavidad.

Antecedentes de la invención

- 10 Se usan copolímeros o terpolímeros de propileno debido a que, con respecto a los homopolímeros de propileno, se caracterizan por un mejor impacto, una menor rigidez y una mayor transparencia. Sin embargo, en algunos casos, es difícil encontrar el equilibrio aceptable entre esas propiedades, particularmente cuando se desean propiedades que contrasten unas con otras. Cuando se desea cierta suavidad, por ejemplo, se obtiene comúnmente en presencia de alta cantidad de fracciones de solubles de xileno que las vuelven inadecuadas para las aplicaciones en contacto con alimentos.

- 15 Las películas metalizadas han sido usadas ampliamente por sus propiedades decorativas, propiedades de barrera gaseosa y propiedades de protección de la luz superiores. En particular, la película metalizada de aluminio se ha usado en grandes cantidades.

El documento WO 2003/037981 divulga caños hechos de al menos una composición de polipropileno obtenida por un proceso llevado a cabo en un reactor que comprende dos zonas de polimerización interconectadas.

- 20 Dicho proceso proporciona composiciones de polipropileno con alta rigidez y resistencia al impacto particularmente adecuadas para caños. De acuerdo con este documento cuando la composición de propileno es un terpolímero de propileno-etileno-buteno-1 el contenido de etileno varía de 2-5%p.

- 25 El documento WO 2009/019169 divulga un terpolímero de propileno etileno 1-buteno obtenido por un proceso llevado a cabo en un reactor que comprende dos zonas de polimerización interconectadas. Este terpolímero tiene una fracción de solubles de xileno mayor que 9%p. y un contenido de comonómeros mayor que 8%p. En particular cuando el contenido de etileno es más bajo que 2,5%p. el contenido de 1-buteno es mayor que 10%p. Dichos terpolímeros se caracterizan adicionalmente por una temperatura de fusión T_m igual o mayor que $(28,013X + 120,5)^\circ\text{C}$, preferiblemente igual o mayor que $(21,087X + 123,73)^\circ\text{C}$, donde X es el valor de la relación de peso entre el contenido de etileno y el contenido de alfa-olefinas C_4-C_8 .

- 30 Compendio de la invención

El solicitante encontró inesperadamente que un terpolímero de propileno etileno 1-buteno que tiene cierta cantidad de comonómero y obtenido mediante un proceso de polimerización llevado a cabo en un reactor que comprende dos zonas de polimerización interconectadas puede ser usado de manera ventajosa como una capa sellante en las películas fundidas metalizadas.

- 35 De esta forma, un objeto de la presente invención es un terpolímero de propileno etileno 1-buteno en donde:

(i) el contenido de unidades derivadas de etileno varían de 1,1 %p. a 1,9 %p., preferiblemente de 1,2 %p. a 1,8 %p.; más preferiblemente de 1,3 %p. a 1,7 %p.;

(ii) el contenido de unidades derivadas de 1-buteno varían de 5,0 %p. a 9,0 %p., preferiblemente de 6,0 %p. a 8,5 %p.; más preferiblemente de 6,5 %p. a 8,0 %p.;

- 40 (iii) el punto de fusión (T_m) del terpolímero no nucleado varía de 125°C a 137°C ; preferiblemente de 130°C a 135°C .

(iv) la fracción de solubles de xileno a 25°C es menor que 7,5 %p.; preferiblemente menor que 6,5 %p. más preferiblemente menor que 5,5 %p.

Descripción detallada de la invención

- 45 El terpolímero de la presente invención se caracteriza por una temperatura inicial de sellado (SIT) baja y en particular de una diferencia alta entre el punto de fusión y la SIT. Más aun las características particulares del terpolímero de la presente invención dan lugar al efecto de que no hay presente migración a la superficie de oligómeros y aditivos en la película obtenida con dicho terpolímero.

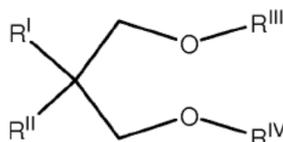
La suma de estas características hace que el terpolímero de la presente invención sea particularmente adecuado para su uso como capa sellante en una película multicapa metalizada.

El terpolímero usado en la presente invención puede prepararse mediante polimerización de propileno etileno y 1-buteno en presencia de catalizadores Ziegler-Natta. Un componente esencial de dichos catalizadores es un componente de 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 (cocatalizador) es un compuesto de organoaluminio, tal como un compuesto de alquilaluminio. Se agrega opcionalmente un donante externo.

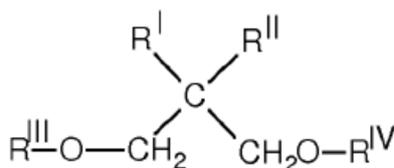
Los catalizadores que tienen las características antes mencionadas son bien conocidos en la literatura de patentes; los catalizadores descritos en la patente de los Estados Unidos 4.399.054 y la patente europea 45977 son particularmente ventajosos. Otros ejemplos pueden encontrarse en la patente de los Estados Unidos 4.472.524.

Los componentes de catalizadores sólidos 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:



15



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 por 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 sustituida por uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente que también pueden estar ligados a las estructuras cíclicas condensadas; conteniendo opcionalmente uno o más de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas uno o más heteroátomos como sustituyentes para los átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

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

Ejemplos representativos de dichos diéteres 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.

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

La preparación de los componentes de catalizadores mencionados anteriormente se lleva a cabo de acuerdo con varios métodos.

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 de 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 de catalizador sólido en general es de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio.

5 Los compuestos de titanio, que pueden usarse para la preparación del componente de 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.

10 Los compuestos de Al-alquilo usados como cocatalizadores 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 de Al ligados entre sí 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.

15 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.

Ejemplos de compuestos de silicio son (terc-butil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (ciclohexil)(metil)Si $(\text{OCH}_3)_2$, (ciclopentil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y (fenil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ y (1,1,2-trimetilpropil)Si $(\text{OCH}_3)_3$.

1,3-diéteres que tienen las fórmulas descritas anteriormente también pueden usarse de manera ventajosa. Si el donante interno es uno de estos diéteres, los donantes externos pueden omitirse.

20 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) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ como donante externo o los 1,3-diéteres mencionados como donantes internos.

25 Dichos terpolímeros de propileno-etileno-1-buteno se producen mediante un proceso de polimerización llevado a cabo en al menos dos zonas de polimerización interconectadas.

El proceso de acuerdo con el proceso preferido se ilustra en la solicitud EP 782 587.

30 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.

35 En el tubo descendente se alcanzan valores altos de densidad del sólido, lo cual se acerca a la densidad aparente 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.

40 En general, la condición de rápida fluidización en el tubo ascendente se establece 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 mayor que la velocidad de transporte en condiciones de operación, preferiblemente de 2 a 15 m/s.

45 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.

50 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 y 120°C.

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.

- 5 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.

En particular para obtener los terpolímeros de la presente invención no debe usarse ninguna alimentación de barrera entre las dos zonas interconectadas.

- 10 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 de propileno de la presente invención preferiblemente está dotado adicionalmente con una o más de las siguientes características:

- 15 -la velocidad de flujo en estado fundido (MFR) (ISO 1133 230°C, 2,16 kg) varía de 3 a 20 g/10 min; preferiblemente de 5 a 10 g/10 min;
-la temperatura inicial de sellado (SIT) varía de 98 a 120°C; preferiblemente de 105 a 115°C.

- 20 El terpolímero de la presente invención es particularmente adecuado para aplicaciones de película tales como películas fundidas y películas orientadas, películas BOPP, películas sellables por calor y todas las aplicaciones que requieran sellabilidad por calor y suavidad. Dichos terpolímeros de propileno tienen un buen equilibrio entre las propiedades ópticas y las propiedades sellantes combinadas con buenas propiedades de encogimiento y suavidad.

En particular el terpolímero de la presente invención es particularmente adecuado para aplicaciones de película fundida metalizada. El terpolímero de la presente aplicación es particularmente adecuado para la capa sellante de una película fundida metalizada que comprende una capa metalizada y una capa sellante.

- 25 Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es una película metalizada, preferiblemente una película fundida metalizada que comprende al menos una capa metalizada y una capa sellante en donde la capa sellante comprende el terpolímero de la presente invención.

- 30 Los terpolímeros de propileno de la invención pueden opcionalmente comprender además al menos un agente de nucleación. Preferiblemente, los terpolímeros de propileno comprenden hasta 2500 ppm, más preferiblemente de 200 a 2000 ppm, de al menos un agente de nucleación.

- 35 Dicho o dichos agentes de nucleación pueden seleccionarse de entre aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolina, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, dibencilidenosorbitol o sus derivados sustituidos por alquilo C₁-C₈ tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol o sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo sal de sodio o litio de 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato. Agentes de nucleación particularmente preferidos son ,4-dimethyldibenzylidenesorbitol; aluminio-hidroxi-bis [2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato]; fosfato de sodio 2,2'-metilen-bis(4,6-ditercbutilfenilo) y ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, sal disódica (1R,2R,3R,4S) y HPN-20E y que contiene compuestos de zinc y sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Dicho o dichos agentes de nucleación pueden agregarse al terpolímero de propileno mediante métodos conocidos, tales como fundiendo y mezclando dicho o dichos agentes de nucleación y el terpolímero de propileno en condición de corte en un extrusor convencional.
- 40

Los terpolímeros de propileno obtenidos por el proceso de la presente invención pueden agregarse entonces con aditivos adicionales comúnmente empleados en el campo de la poliolefina, tales como antioxidantes, estabilizadores de luz, antiácidos, agentes contra la formación de bloques, colorantes y rellenos.

45 Ejemplos

Los siguientes métodos de caracterización se usaron para evaluar los terpolímeros de propileno producidos.

Determinación del contenido de comonomeros:

- 50 El contenido de comonomeros se ha determinado por espectroscopía infrarroja al recoger el espectro IR de la muestra con respecto a un fondo de aire con un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Los parámetros de adquisición de datos del instrumento son:

tiempo de purga: 30 segundos mínimo

tiempo de recolección: 3 minutos mínimo

apodización: Happ-Genzel

resolución: 2 cm⁻¹.

5 Preparación de la muestra:

Mediante el uso de una prensa hidráulica se obtiene una lámina gruesa al prensar aproximadamente 1 g de muestra entre dos hojas de aluminio. Si se considera la homogeneidad, se recomienda un mínimo de dos operaciones de prensado. Se corta una pequeña porción de esta lámina para moldear una película. El espesor de película recomendado varía entre 0,02-0,05 cm (8 - 20 mils).

- 10 La temperatura de prensado es 180±10°C (356°F) y aproximadamente 10 kg/cm² (142,2 PSI) de presión durante aproximadamente un minuto. Libere la presión y retire la muestra de la prensa y enfríe la muestra hasta la temperatura ambiente.

El espectro de una película prensada del polímero se registra en absorbancia con respecto a los números de onda (cm⁻¹). Las siguientes mediciones se usan para calcular el contenido de etileno y 1-buteno:

- 15 Área (At) de la combinación de las bandas de absorción entre 4482 y 3950 cm⁻¹, que se usa para la normalización espectrométrica del espesor de la película.

Área (AC2) de la banda de absorción entre 750-700 cm⁻¹ después de dos sustracciones espectroscópicas consecutivas apropiadas de un espectro de polipropileno no aditivado isotáctico y después de un espectro de referencia de un copolímero aleatorio de 1-buteno-propileno en el rango de 800-690 cm⁻¹.

- 20 Altura (DC4) de la banda de absorción a 769 cm⁻¹ (valor máximo), después de dos sustracciones espectroscópicas consecutivas apropiadas de un espectro de polipropileno no aditivado isotáctico y después de un espectro de referencia de un copolímero aleatorio de etileno-propileno en el rango de 800-690 cm⁻¹.

Para calcular las líneas rectas de calibración del contenido de etileno y 1-buteno para etileno y 1-buteno obtenidos al usar muestras de una cantidad conocida de etileno y 1-buteno se necesita:

- 25 Calibración de etileno:

Se obtiene una línea recta de calibración al representar el porcentaje molar de AC2 /At con respecto al etileno (%C2m). La pendiente GC2 se calcula a partir de una regresión lineal.

Calibración de 1-buteno

- 30 Se obtiene una línea recta de calibración al representar el porcentaje molar de DC4 /At con respecto al buteno (%C4m). La pendiente GC4 se calcula a partir de una regresión lineal.

Se registraran los espectros de las muestras desconocidas y después se calculan (At), (AC2) y (DC4) de la muestra desconocida. El contenido de etileno (% de fracción molar C2m) de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$\%C2m = \frac{1}{G_{C2}} \cdot \frac{Ac2}{At}$$

El contenido de 1-buteno (% de fracción molar C4m) de la muestra se calcula de la siguiente manera:

35
$$\%C4m = \frac{1}{G_{C4}} \cdot \left(\frac{A_{C4}}{A_t} - I_{C4} \right)$$

El contenido de propileno (fracción molar C3m) se calcula de la siguiente manera:

$$C3m = 100 - \%C4m - \%C2m$$

Los contenidos de etileno, 1-buteno en peso se calculan de la siguiente manera:

$$\%C2wt = 100 \cdot \frac{28 \cdot C2m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

$$\%C4_{wt} = 100 \cdot \frac{56 \cdot C4m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

- 5 Solubilidad en xileno: 2,5 g de polímero se disuelven en 250 ml de xileno a 135°C con agitación. Después de 20 minutos, la solución se deja enfriar hasta 25°C, aún con agitación, y luego se deja reposar durante 30 minutos. El precipitado se filtra con papel de filtro, la solución se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 80°C hasta que se alcanza un peso constante. Por lo tanto se calcula el porcentaje en peso de polímero soluble e insoluble a temperatura ambiente (25°C).
- Velocidad de flujo en estado fundido (MFR) Determinada de acuerdo con ISO 1133 a 230°C, 2,16 kg.
- 10 Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Determinadas por calorimetría de barrido diferencial (DSC), pesando 6 ± 1 mg, se calienta hasta 220 ± 1°C a una tasa de 20°C/min y se mantiene a 220 ± 1°C durante 2 minutos en corriente de nitrógeno y luego se enfría a una tasa de 20°C/min hasta 40 ± 2°C, manteniéndolo 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°C/min hasta 220°C ± 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.
- Preparación de los especímenes de película fundida
- 15 Las películas con un espesor de 50 µm se prepararon mediante extrusión de cada composición de polímero en un extrusor Collin de tornillo único (relación de longitud/diámetro del tornillo: 25) a una velocidad de extracción de la película de 7 m/min y una temperatura de fusión de 210-280°C.
- Temperatura inicial de sellado (S.I.T.):
- Se determinó de la siguiente manera:
- 20 Preparación de los especímenes de película
- Algunas películas con un espesor de 50 µm se preparan mediante extrusión de cada composición de prueba en un extrusor Collin de tornillo único (relación de longitud/diámetro del tornillo: 25) a una velocidad de extracción de la película de 7 m/min, una temperatura de fusión de 210-280°C y una temperatura de rodillo enfriador de 10-20°C.
- 25 Cada película resultante se superpuso en una película de 1000 µm de espesor de un homopolímero de propileno que tiene un índice de isotacticidad de 97 y un MFR L de 2 g/10 min. Las películas superpuestas se unen entre sí en una prensa Carver a 200°C bajo una carga de 9000 kg, que se mantiene durante 5 minutos.
- Los laminados resultantes se estiran longitudinalmente y transversalmente, es decir biaxialmente, por un factor 6 con una extensor de película Brukner Karo 4 a 150°C, obteniendo así una película de 20 µm de espesor (18 µm homopolímero + 2 µm composición de prueba).
- 30 Se cortan especímenes de 2 x 5 cm de las películas.
- Determinación de la S.I.T.
- 35 Para cada prueba se superponen dos de los especímenes anteriores 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 5 cm con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es 0,5 segundos a una presión de 0,1 N/mm². La temperatura de sellado se aumenta 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.
- 40 La S.I.T. es la temperatura inicial de sellado a la cual el sello no se quiebra cuando se aplica una carga de 2 Nwtones en dichas condiciones de prueba.
- Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 2:
- Los terpolímeros de propileno se preparan mediante la polimerización de propileno, etileno y buteno-1 en presencia de un catalizador Ziegler-Natta altamente estereoespecífico.
- 45 El catalizador Ziegler-Natta se preparó de acuerdo con el Ejemplo 5, líneas 48-55 de la patente europea EP728769. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donante externo, con las relaciones de peso indicadas en la Tabla 1. El sistema catalizador anterior se transfiere entonces a un reactor que contiene un exceso de propileno y propano líquido para llevar a cabo la prepolimerización a 25°C durante 11 minutos antes de introducirlo en un reactor de polimerización.

Los terpolímeros de propileno de los ejemplos se prepararon en un reactor de polimerización de fase gaseosa único que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, un tubo ascendente y un tubo descendente, como se describe en la patente europea EP782587 y WO00/02929.

- 5 En el reactor de polimerización se producen los terpolímeros de propileno al alimentar en un flujo continuo y constante el sistema catalizador prepolimerizado, hidrógeno (usado como regulador del peso molecular), propileno, etileno y buteno-1 en el estado gaseoso (las cantidades de alimentación expresadas en %mol se muestran en la tabla 1).

Las otras condiciones operativas se indican en la Tabla 1.

- 10 Las partículas de polímero que salen del paso de polimerización se someten a un tratamiento con vapor para eliminar los monómeros sin reaccionar y se secan. Las características del polímero se han informado en la Tabla 2.

Tabla 1

	Ej 1	Ej comparativo 2
PRECONTACTO		
Temperatura, °C	15	15
Tiempo de residencia, min	11	12
Catalizador, g/h	8	10
TEA/CAT, g/g	5	4
TEA/Donante ext., g/g	4	4
PREPOLIMERIZACIÓN		
Temperatura, °C	20	20
Tiempo de residencia, min	6	6
POLIMERIZACIÓN		
Temperatura, °C	72	71
Presión, barg	23	21
C3-, %mol	68	61
C2-, %mol	1	0,8
C4-, %mol	7,5	10
H ₂ /C ₃ ⁻ , relación molar	0,06	0,07

Tabla 2

EJEMPLO		1	Comp 2
Índice de fusión	g/10 min	6,7	7,4
Contenido de etileno	%p.	1,5	0,9
Contenido de 1-buteno	%p.	7,4	10,5
Solubles de xileno a 25°C	%p.	4,8	6,7
Punto de fusión	°C	134	131

5 Se han producido películas fundidas del polímero del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 2 como se describió anteriormente. Las películas fundidas han sido metalizadas al depositar aluminio al vacío y luego se han sellado en el lado no metalizado. Se ha verificado la migración de las películas obtenidas.

Tabla 3

Ej	1	Comp 2
S.I.T. °C	111	109
Migración en línea	NO	SI
Migración después de VM	NO	SI

VM = metalización al vacío

10 De la tabla 3 queda claro que al usar el terpolímero de la presente invención es posible producir una película mejor metalizada sin los efectos de la migración y sin efecto perjudicial en las propiedades de sellado.

REIVINDICACIONES

1. Un terpolímero de propileno etileno 1-buteno en donde:
 - (i) el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 1,1%p. a 1,9%p.,
 - 5 (ii) el contenido de 1-buteno varía de 5,0%p. a 9,0%p.,
 - (iii) el punto de fusión (T_m) del terpolímero no nucleado varía de 125°C a 137°C;
 - (iv) la fracción de solubles de xileno a 25°C es menor que 8,0%p.
2. El terpolímero de propileno etileno 1-buteno de acuerdo con la reivindicación 1 en donde:
 - (i) el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 1,2%p. a 1,8%p.;
 - 10 (ii) el contenido de 1-buteno varía de 6,0%p. a 8,5%p.
3. Las películas que comprenden el terpolímero de propileno etileno 1-buteno de la reivindicación 1.
4. Una película metalizada que comprende al menos una capa metalizada y una capa sellante en donde la capa sellante comprende el terpolímero de la reivindicación 1.