

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 943**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2013 PCT/EP2013/060347**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174778**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2013 E 13724253 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2852624**

54 Título: **Terpolímero basado en propileno**

30 Prioridad:

21.05.2012 EP 12168621
21.05.2012 US 201261649621 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MARZOLLA, ROBERTA;
GALVAN, MONICA y
CAPUTO, TIZIANA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 658 943 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

Terpolímero basado en propileno.

La presente invención se refiere a un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que tiene buenas propiedades ópticas y mecánicas y temperatura de sellado inicial (SIT) particularmente baja en películas.

5 Las películas hechas de copolímeros o terpolímeros de propileno son conocidas en la técnica.

Se usan copolímeros o terpolímeros de propileno debido a que, con respecto a los homopolímeros de propileno, se caracterizan por tener un mejor impacto, rigidez más baja y mejor 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, la misma se obtiene comúnmente en presencia de una alta cantidad de fracciones solubles en xileno que los vuelven inadecuados para las aplicaciones en contacto con alimentos.

10 La Patente de los Estados Unidos No. US 6.221.984 divulga copolímeros aleatorios de propileno con etileno y al menos una alfa-olefina C₄-C₁₀ y un proceso para preparar dichos copolímeros aleatorios, que pueden usarse en películas, fibras o moldes. En particular, los terpolímeros obtenidos mediante el proceso divulgado en la presente especificación son particularmente adecuados para películas de envases de alimentos debido a sus bajas porciones de partículas de polímero solubles en xileno (Ejemplos 1-3) pero no son adecuados para aplicaciones que requieren cierto grado de suavidad.

Por otro lado, cuando la fracción soluble de xileno se aumenta (ejemplos comparativos 1 y 2) y la suavidad se aumenta, la temperatura de sellado inicial y las propiedades ópticas resultan insatisfactorias.

20 WO 2003/037981 divulga tubos 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. Dicho proceso proporciona composiciones de polipropileno con alta dureza y resistencia al impacto particularmente adecuadas para caños. Cuando la composición de propileno es un copolímero de propilenoetileno-buteno-1, el módulo de flexión es más alto que 700 MPa.

25 La composición de propileno divulgada por WO 03/037981 no puede usarse en la preparación de películas cuando se requiere cierto grado de suavidad.

Más aun, WO 98/58971 divulga un proceso para producir terpolímeros de propileno, etileno y otras alfa-olefinas que comprenden reactores de fase gaseosa y de lechada conectados. El proceso comprende usar una combinación de dos o más reactores conectados en una cascada para producir un producto de polímero que exhibe una relación de etileno con buteno no menor que 0,3. Dicha distribución de comonomeros proporciona un material que tiene bajo contenido soluble en hexano y buenas propiedades ópticas.

30 El inconveniente relacionado con el producto de terpolímero mencionado anteriormente es la temperatura de fusión demasiado baja y el estrecho margen de procesabilidad consecuente. De hecho, con respecto a un contenido de unidades de comonomero dado, cuánto más alta es la temperatura de fusión del copolímero, más amplio es su margen de procesabilidad.

35 WO 2009/019169 se refiere a un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno preparado en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas. Dicho terpolímero tiene, entre otras características, la relación entre la cantidad de etileno (%p.) y cantidad de 1-buteno (%p.) en el rango de 0,1 a 0,8 y una fracción soluble en xileno a 25°C más alta que 9%p. El solicitante encontró que al disminuir la relación de etileno/1-buteno (%p./%p.) y la fracción soluble en xileno es posible obtener un material que tiene baja SIT, mejor transparencia y menos extraíbles de hexano. De esta manera haciendo al material adecuado para películas especialmente en envases de alimentos.

40 Un objeto de la presente invención es un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que contiene de 0,5 %p. a 2,2 %p. preferiblemente de 0,6 %p. a 1,9 %p.; más preferiblemente de 0,7 %p. a 1,5 %p. de unidades derivadas de etileno y de 6,0 %p. a 20,0 %p.; preferiblemente de 7,0 %p. a 16,2 %p.; más preferiblemente de 8,5 %p. a 13,0 %p. de unidades derivadas de 1 buteno; en donde

i) la relación de C₂%p./C₄%p. varía entre 0,12 y 0,06; preferiblemente entre 0,09 y 0,06; en donde C₂%p. es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y C₄%p. es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

50 ii) el Índice de fluidez varía entre 0,4 y 54 g/10 min, preferiblemente entre 1 y 22 g/10 min; más preferiblemente entre 2 y 15 g/10 min;

iii) la fracción soluble en xileno a 25°C es más baja que 15,0 %p.; preferiblemente más baja que 13,0 %p. más preferiblemente más baja que 12,0 %p., incluso preferiblemente más baja que 8,5 %p., siendo el valor mínimo 5,0 %p.

5 El término terpolímero en la presente invención se refiere a un polímero que contiene solo unidades derivadas de propileno, etileno y 1-buteno.

Preferiblemente el terpolímero de la presente invención tiene una fracción soluble en hexano (medida en una placa de 100µm) menor que 3,4%p., preferiblemente menor que 3%p. más preferiblemente menor que 2,8%p.

10 Preferiblemente el brillo del terpolímero de la presente invención que se mide en película de 50 µm es más alto que 88,0%, más preferiblemente más alto que 90,0% incluso más preferiblemente más alto que 92% tal como un brillo más alto que 93% o más alto que 95,8%.

Preferiblemente el terpolímero de la presente invención tiene una temperatura de sellado inicial (SIT) menor que 110,0°C, más preferiblemente menor que 108,0°C, incluso más preferiblemente la SIT es menor que 106, 5°C.

15 El terpolímero de la presente invención puede obtenerse con un proceso de polimerización llevado a cabo en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas. Un proceso de polimerización llevado a cabo en un reactor de polimerización de fase gaseosa que comprende al menos dos zonas de polimerización interconectadas se describe en la Patente europea EP 782587.

20 El proceso se lleva a cabo en una primera y una segunda zona de polimerización interconectadas a las cuales se alimentan propileno, etileno y 1-buteno en presencia de un sistema catalizador y del cual se descarga el polímero producido. Las partículas de polímero crecientes fluyen a través de la primera de dichas zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización, dejan dicha primera zona de polimerización e ingresan a la segunda de dichas zonas de polimerización (tubo descendente) a través de la cual fluyen en una forma densificada bajo la acción de la gravedad, dejan dicha segunda zona de polimerización y se reintroducen en dicha primera zona de polimerización, estableciendo así una circulación del polímero entre las dos zonas de polimerización. En general, las condiciones de rápida fluidización en la primera zona de polimerización se establecen al alimentar la mezcla gaseosa de monómeros por debajo del punto de reintroducción del polímero en crecimiento en dicha primera zona de polimerización. La velocidad del gas de transporte en la primera zona de polimerización es mayor que la velocidad de transporte en condiciones operativas y se encuentra normalmente entre 2 y 15 m/s. En la segunda zona de polimerización, donde el polímero fluye en forma densificada bajo la acción de la gravedad, se alcanzan altos valores de densidad del sólido los cuales alcanzan la densidad aparente del polímero; una ganancia positiva en presión puede obtenerse de este modo a lo largo de la dirección de flujo, de modo que se vuelve posible reintroducir el polímero en la primera zona de reacción sin ayuda de medios mecánicos. De esta manera, se configura una circulación "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. Opcionalmente, uno o más gases inertes, tales como nitrógeno o un hidrocarburo alifático, se mantienen en las zonas de polimerización, en cantidades tales que la suma de las presiones parciales de los gases inertes se encuentra preferiblemente entre 5 y 80% de la presión total de los gases. Los parámetros operativos tales como, por ejemplo, la temperatura son aquellos que son comunes en los procesos de polimerización de olefina en fase gaseosa, por ejemplo entre 50°C y 120°C. El proceso puede llevarse a cabo en presión operativa de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 6 MPA.

40 Preferiblemente, los diversos componentes catalizadores se alimentan a la primera zona de polimerización, en cualquier punto de dicha primera zona de polimerización. Sin embargo, también pueden alimentarse en cualquier punto de la segunda zona de polimerización. Reguladores de peso molecular conocidos en la técnica, particularmente hidrógeno pueden usarse para regular el peso molecular del polímero creciente.

45 Mediante el uso de los medios descritos en WO00/02929 es posible evitar completamente o parcialmente que la mezcla de gas presente en el tubo ascendente ingrese al tubo descendente; en particular, esto se obtiene preferiblemente al introducir en el tubo descendente una mezcla de gas y/o líquido que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente. De acuerdo con una realización particularmente ventajosa de la presente invención, la introducción en el tubo descendente de dicha mezcla de gas y/o líquido que tiene una composición diferente de la mezcla gaseosa presente en el tubo ascendente es efectiva para evitar que la última mezcla ingrese al tubo descendente. Por lo tanto, es posible obtener dos zonas de polimerización interconectadas que tienen diferentes composiciones de monómero y permitir así producir polímeros con diferentes propiedades.

50 Típicamente, cuando se produce un terpolímero de propileno en el reactor de polimerización de fase gaseosa que comprende las dos zonas de polimerización interconectadas, de acuerdo con WO 00/02929, la zona de polimerización de alcance de etileno es el tubo ascendente.

55 En el tubo ascendente, la concentración molar de etileno (expresada como % mol con respecto a la cantidad total de los monómeros en la fase gaseosa) a menudo varía entre 0,5 y 5% mol, preferiblemente entre 1 y 4% mol y la concentración molar del 1-buteno varía entre 7 y 20 %mol, preferiblemente entre 9 y 18 % mol. Cuando no se aplica

- el efecto de barrera, las concentraciones de los monómeros en el tubo descendente son similares a las del tubo ascendente. Mientras, en virtud del efecto de barrera proporcionado por la alimentación de gas y/o líquido descrito anteriormente, la composición de la fase gaseosa en el tubo descendente tiene menos alcance de etileno y en general varía entre 0,1 y 0,5 % mol, preferiblemente entre 0,2 y 0,4 % mol, mientras el contenido del 1-buteno varía entre 5 y 15 % mol, preferiblemente entre 6 y 13 % mol. En este caso, la relación entre el contenido de etileno en el tubo ascendente y el del tubo descendente es típicamente más alta que 3 y más típicamente más alta que 4, mientras la relación entre el contenido de 1-buteno en el tubo ascendente y el del tubo descendente es típicamente más alta que 1,1 y preferiblemente varía entre 1,1 y 2.
- Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados para producir los terpolímeros de propileno de la presente invención comprenden un componente catalizador sólido que comprende al menos un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace de titanio-halógeno y al menos un compuesto donante de electrones (donante interno), ambos sobre un soporte de cloruro de magnesio. Los sistemas de catalizadores Ziegler-Natta comprenden además un compuesto de organoaluminio como co-catalizador esencial y opcionalmente un compuesto de donante de electrones externo.
- Sistemas de catalizadores adecuados se describen en las patentes europeas EP45977, EP361494, EP728769, EP1272533 y en la solicitud de patente internacional WO00/63261.
- Preferiblemente, el componente catalizador sólido comprende Mg, Ti, halógeno y un donante de electrones seleccionados de mono- y diésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen los grupos -COOH en posición orto, en donde al menos uno del R radical hidrocarbilo de los grupos -COOR contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Particularmente preferible el donante de electrones se selecciona de ftalatos de di-n-propilo, di-n-butilo, diisobutilo, di-n-heptilo, di-2-etilhexilo, di-n-octilo, di-neopentilo.
- De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_y$, donde n es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y n, preferiblemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5 y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono.
- El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante el mezclado de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130 °C). Entonces, la emulsión se aplaca rápidamente, lo que provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en US 4.399.054 y US 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmicamente (80-130 °C) con el fin de obtener un aducto en el cual la cantidad de moles de alcohol es en general menor que 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (en general a 0 °C); la mezcla se calienta hasta 80-130 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede llevarse a cabo una o más veces. El donante interno puede agregarse durante el tratamiento con $TiCl_4$ y el tratamiento con el compuesto donante de electrones puede repetirse una o más veces. En general, el compuesto donante de electrones internos se usa en una relación molar con respecto al $MgCl_2$ de 0,01 a 1 preferiblemente de 0,05 a 0,5. La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describe por ejemplo en la solicitud de patente europea EP-A-395083 y en la solicitud de patente internacional WO98/44009. El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con el método anterior muestra un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 20 y 500 m^2/g y preferiblemente entre 50 y 400 m^2/g y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,2 cm^3/g , preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10,000 Å en general varía entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferiblemente entre 0,45 y 1 cm^3/g .
- El compuesto de organoaluminio es preferiblemente alquilo-Al seleccionado de los compuestos de trialquil aluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.
- Compuestos donantes de electrones externos preferidos incluyen compuestos de silicio, éteres tales como etoxibenzoato, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donantes externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^5 , R^6 y R^7 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano y 1,1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano y 1,1,1,1-trifluoropropil-metil-dimetoxisilano. El compuesto donante de electrones externo se usa en una cantidad tal para proporcionar una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donante de electrones de 0,1 a 500.

El sistema catalítico puede ponerse en contacto previo (pre-polimerizarse) con pequeñas cantidades de olefinas. El peso molecular de los terpolímeros de propileno puede regularse al usar reguladores conocidos, tales como hidrógeno.

5 El terpolímero de la presente invención es particularmente adecuado para aplicaciones 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. Debido a los extraíbles de hexano particularmente bajos estas películas pueden usarse convenientemente para envases de alimentos.

10 Los terpolímeros de propileno de la invención podrían 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.

Los terpolímeros de propileno que comprenden al menos un agente de nucleación son particularmente adecuados para producir películas sopladas.

15 Dicho o dichos agentes de nucleación pueden seleccionarse de 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 de alquilC₁-C₈ sustituido tales como metildibencilidenosorbitol, etildibencilidenosorbitol o dimetildibencilidenosorbitol o sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo sal de sodio o litio de 2,2'-metilénbis(4,6,-di-terc-butilfenil)fosfato. Agentes de nucleación particularmente preferidos son

20 3,4-dimetildibencilidenosorbitol; aluminio-hidroxi-bis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato]; fosfato de sodio 2,2'-metilén-bis(4,6-diterc-butilfenil) y ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, sal disódica (1R,2R,3R,4S), y HPN-20E 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 fusión y mezclado de dicho o dichos agentes de nucleación y el terpolímero de propileno en condición de corte en un extrusor convencional.

25 Los terpolímeros de propileno obtenidos mediante 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, colorantes y rellenos.

Los siguientes ejemplos no taxativos se proporcionan para ilustrar la presente invención.

30 Ejemplos

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

- Determinación del contenido de comonómeros:
- El contenido de comonómeros 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:
- 35 - tiempo de purga: 30 segundos mínimo
- tiempo de recolección: 3 minutos mínimo
- apodización: Happ-Genzel
- resolución: 2 cm⁻¹.
- 40 - Preparación de la muestra:
- Al usar una prensa hidráulica, se obtiene una lámina gruesa al prensar aproximadamente 1g de muestra entre dos láminas de aluminio. Si se cuestiona 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).
- 45 - La temperatura de prensado es 180±10°C (356°F) y aproximadamente 10 kg/cm² (142,2 PSI) de presión durante aproximadamente un minuto. Liberar la presión y retirar la muestra de la prensa y enfriar la muestra a 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:

- Área (At) de las bandas de absorción de combinación 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 isotáctico y después de un espectro de referencia de un copolímero aleatorio de 1-buteno-propileno que varía entre 800-690 cm⁻¹.
- 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 que varía entre 800-690 cm⁻¹.
- Para calcular las líneas rectas de calibración del contenido de etileno y 1-buteno para etileno y 1-buteno obtenidas al usar muestras de una cantidad conocida de etileno y 1-buteno se necesita:
 - Calibración de etileno:
 - Se obtiene una línea recta de calibración al representar el porcentaje molar de AC2 /At con respecto al etileno (%C2m). La curva GC2 se calcula a partir de una regresión lineal.
 - Calibración de 1-buteno
 - Se obtiene una línea recta de calibración al representar el porcentaje molar de DC4 /At con respecto a buteno (%C4m). La curva GC4 se calcula a partir de una regresión lineal.
- Se registrara un espectro de la muestra desconocida 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

$$\%C4m = \frac{1}{G_{c4}} \cdot \left(\frac{A_{c4}}{A_t} - I_{c4} \right)$$

- 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

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

$$\%C4wt = 100 \cdot \frac{56 \cdot C4m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

- Solubilidad en xileno: 2,5 g de polímero se disuelven en 250 ml de xileno a 135°C bajo agitación. Después de 20 minutos la solución se deja enfriar a 25°C, aun bajo 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).
- Índice de fluidez (MFR"L"): Determinado de acuerdo con ISO 1133 a 230°C, 2,16 kg.

- Módulo de flexión: Determinado de acuerdo con el método ISO 178.
- Temperatura de fusión: Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Determinadas por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Pesando 6 ± 1 mg, se calienta hasta $220 \pm 1^\circ\text{C}$ a una tasa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantiene a $220 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 minutos en corriente de nitrógeno y luego se enfría a una tasa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $40 \pm 2^\circ\text{C}$, manteniéndola a esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego, la muestra se fusiona de nuevo a una tasa de aumento de temperatura de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $220^\circ\text{C} \pm 1$. Se registra el barrido de fusión, se obtiene un termograma y a partir de esto, se leen las temperaturas de fusión y temperaturas de cristalización.
- Hexano soluble en película: Determinado de acuerdo con FDA 177, 1520 al suspender en un exceso de hexano un espécimen de película de $100\ \mu\text{m}$ de espesor de la composición siendo analizada, en un autoclave a 50°C durante 2 horas. Luego el hexano se retira mediante evaporación y se pesa el residuo seco.

– Temperatura de sellado inicial (S.I.T.):

Se determinó de la siguiente manera:

Preparación de los especímenes de película

- 15 Las películas con un espesor de $50\ \mu\text{m}$ se prepararon 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 película de $7\ \text{m}/\text{min}$ y una temperatura de fusión de $210\text{-}250^\circ\text{C}$. Cada película resultante se superpuso en una película de $1000\ \mu\text{m}$ de espesor de un homopolímero de propileno que tiene un índice de isotacticidad de 97 y un MFR L de $2\ \text{g}/10\ \text{min}$. Las películas superpuestas se enlazan unas con otras en una prensa Carver a 200°C bajo una carga de $9000\ \text{kg}$, que se mantiene durante 5 minutos.

Los laminados resultantes se estiran longitudinalmente y transversalmente, es decir biaxialmente, por un factor 6 con un extensor de película TM Long a 150°C , obteniendo así una película de $20\ \mu\text{m}$ de espesor (homopolímero de $18\ \mu\text{m}$ + composición de prueba de $2\ \mu\text{m}$).

- 25 Especímenes de $2 \times 5\ \text{cm}$ se cortan de las películas.

Determinación de la S.I.T.

- 30 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 $5\ \text{cm}$ con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es $0,5$ segundos a una presión de $0,1\ \text{N}/\text{mm}^2$. 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 $50\ \text{mm}/\text{min}$.

- 35 La S.I.T. es la temperatura de sellado mínima a la cual el sello no se quiebra cuando se aplica una carga de al menos $2\ \text{Newtons}$ en dichas condiciones de prueba.

– Opacidad (en placa de $50\ \mu\text{m}$ mm):

Determinada en películas fundidas de $50\ \mu\text{m}$ de espesor de la composición de prueba. La medición se lleva a cabo en una porción de $50 \times 50\ \text{mm}$ cortada de la zona central de la película.

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

Brillo en la película

Determinado en los mismos especímenes que para la Opacidad.

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

Ejemplos 1-2:

Los terpolímeros de propileno se preparan mediante la polimerización de propileno, etileno y buteno-1 en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta altamente estereoespecífico.

5 El catalizador de Ziegler-Natta se preparó de acuerdo con el Ejemplo 5, líneas 48-55 de la Patente Europea EP728769. Se usó trietilaluminio (TEA) como co-catalizador 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.

10 Los terpolímeros de propileno de los ejemplos se prepararon en un reactor de polimerización de fase gaseosa única 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.

15 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 1-buteno en el estado gaseoso (las cantidades de alimentación expresadas en %mol se muestran en la tabla 1). 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 otras condiciones operativas se indican en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3:

20 El terpolímero de propileno del Ejemplo Comparativo 3 es el terpolímero de propileno de acuerdo con el Ejemplo 3 de la Solicitud de Patente PCT WO 2009/019169.

La Tabla 1 muestra los parámetros de proceso de la polimerización de los terpolímeros de propileno de los ejemplos 1-2.

La Tabla 2 muestra las propiedades medidas en los terpolímeros de propileno producidos en los ejemplos 1-2 y ejemplo comparativo 3.

25 Tabla 1

Ej.	1	2
Temperatura, °C	15	15
Tiempo de residencia, min	12	13
Catalizador, g/h	14	13.5
TEA/CAT, g/g	5	5
TEA/Donante ext., g/g	4	4
PREPOLIMERIZACIÓN		
Temperatura, °C	20	20
Tiempo de residencia, min	5	5
POLIMERIZACIÓN		
Temperatura, °C	72	71
Presión, barg	21.5	21
C3, % mol	74	77

C2, % mol	0,7	0,65
C4, % mol	14,5	15,5
H ₂ /C ₃ , relación molar	0,007	0,007

C3 propileno, C2 etileno C4 1-buteno

Tabla 2

Ejemplo	1	2	Comp 3
Contenido de etileno, %p.	0,9	0,9	1,20
Contenido de buteno, %p.	10,4	11	11,3
Relación de etileno con buteno-1	0,086	0,081	0,11
XS, %p.	8,5	9,2	19,6
MFR, g/10 min	6,1	5,1	5,1
Temperatura de fusión, °C	130,5	128,6	130,4
SIT, °C	106	106	107,4
Extraíble de hexano en placa, %p.	1,8	2,0	2,8
Opacidad en película de 50µm, %	0,1	0,2	0,2
Opacidad en película de 50µm, %	96,8	96,5	90,8
Módulo de flexión, MPa	670	655	663

- 5 El terpolímero de la presente invención que tiene un bajo C2%p./C4%p. muestra una SIT mejorada junto con las propiedades ópticas mejoradas y módulo de flexión comparable con respecto al ejemplo comparativo pero que tiene una cantidad más baja de extraíbles de xileno.

REIVINDICACIONES

1. Un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que contiene de 0,5 %p. a 2,2 %p. de unidades derivadas de etileno y de 6,0 %p. a 20,0 %p. de unidades derivadas de 1 buteno; en donde:
 - 5 i) la relación de C2%p./C4%p. varía entre 0,09 y 0,06; en donde C2%p. es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y C4%p. es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;
 - ii) el Índice de fluidez determinado de acuerdo con ISO 1133 230°C, 2,16 kg varía entre 0,4 y 54 g/10 min;
 - iii) la fracción soluble en xileno a 25°C es menor que 15,0 %p. siendo el valor mínimo 5,0 %p.
2. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene de 0,6 %p. a 1,9 %p. de unidades derivadas de etileno y de 7,0 %p. a 16,2 %p. de unidades derivadas de 1 buteno.
- 10 3. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en donde la fracción soluble en hexano (medida en una placa de 100µm) es menor que 3,4%p.
4. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde el brillo medido en película de 50 µm es más alto que 88,0%.
- 15 5. El terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde la temperatura de sellado inicial (SIT) es menor que 110,0°C.
6. Una película que comprende el terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno de las reivindicaciones 1-5.
7. La película de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende además un agente de nucleación.