

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 345**

51 Int. Cl.:

C08F 4/16 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2015 E 15157086 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 3064514**

54 Título: **Composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ con un equilibrio mejorado entre la temperatura de inicio del sellado y el punto de fusión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TRANNINGER, CORNELIA;
RESONI, LUIGI y
FRIEDRICH, KARLHEINZ**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 663 345 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

Composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 con un equilibrio mejorado entre la temperatura de inicio del sellado y el punto de fusión.

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que muestra un equilibrio mejorado entre la temperatura de inicio del sellado (TIS) y el punto de fusión (Pf), concretamente, una TIS baja y un punto de fusión alto. Además, la composición de la invención muestra una amplia ventana de sellado, un contenido bajo en hexanos solubles y unas buenas propiedades ópticas, tales como una baja opacidad. Además, la presente invención está relacionada con la fabricación de dicha composición y con su uso.

10 Los polipropilenos son adecuados para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno (PP) puede utilizarse en áreas en las que las propiedades de sellado desempeñan un papel importante, tal como en la industria de envasado de alimentos o de productos médicos. El termosellado es el método predominante de fabricación de envases flexibles y semirrígidos. Las características importantes de una buena actuación de sellado son, entre otras: a) una baja temperatura de sellado, lo cual es necesario para aguantar la alta velocidad de las máquinas de envasado, b) una amplia ventana de sellado, que es especialmente necesaria para la ventana de procesamiento en las líneas de
15 envasado HFFS ("Horizontal Form, Fill and Seal", formación, rellenado y sellado horizontal), y c) además un punto de fusión elevado, lo cual es importante, en particular para PP con orientación biaxial, para evitar la pegajosidad y el bloqueo y lograr unas elevadas velocidades de la línea de BOPP. Para asegurar un sellado rápido, una TIS baja resulta ventajosa. Mediante un funcionamiento a una temperatura más baja se obtiene la ventaja de que el artículo que se va a sellar no se expone a altas temperaturas. También existen ventajas económicas, puesto que unas
20 temperaturas más bajas son, por supuesto, más baratas de generar y mantener. Existen otras ventajas para evitar unas temperaturas altas de sellado, en especial cuando se van a envasar artículos sensibles a la temperatura.

Además, también se desea tener un material de envasado con unas propiedades ópticas satisfactorias, tales como una baja opacidad o una alta transparencia.

25 En el campo de algunas aplicaciones alimentarias, tales como bolsas de plástico herméticas o algunas aplicaciones médicas, es necesario un tratamiento de esterilización. Los procedimientos de esterilización más habituales son el uso de calor (vapor), radiación (radiación beta, electrones o radiación gamma) o productos químicos (habitualmente óxido de etileno). La esterilización con vapor habitualmente se realiza en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130 °C. Así, el material debe tener una estabilidad térmica suficiente, tal como una
30 temperatura de fusión significativamente mayor que la temperatura de esterilización con vapor habitual de aproximadamente 120 a 130 °C.

Por supuesto, el tratamiento de un polímero bajo las condiciones de esterilización resumidas anteriormente puede alterar sus propiedades finales, en especial las propiedades ópticas, tales como la transparencia.

35 Independientemente del tipo de polímero, un polímero debe poseer en su mayor grado todas las propiedades finales deseadas y además debe ser fácilmente procesable, es decir, debe aguantar el estrés. Sin embargo, las propiedades finales y las propiedades de procesamiento a menudo están en conflicto. Es frecuente que la mejora de una de las propiedades deseadas se logra a expensas de las otras propiedades.

40 Por tanto, sigue siendo necesario diseñar materiales que presenten un equilibrio mejorado entre un alto punto de fusión y una baja temperatura de inicio del sellado TIS, que además posean una amplia ventana de sellado, unas propiedades ópticas beneficiosas, unas bajas cantidades de hexanos solubles y una suficiente estabilidad térmica para permitir un tratamiento de esterilización sin afectar negativamente las propiedades ópticas.

45 La presente invención se basa en el descubrimiento de que las necesidades analizadas anteriormente para aplicaciones de termosellado, es decir, tener de forma simultánea un mejor equilibrio entre un alto punto de fusión y una baja temperatura de inicio del sellado TIS, una amplia ventana de sellado, unas propiedades ópticas beneficiosas, unas bajas cantidades de hexanos solubles y una suficiente estabilidad térmica para permitir un tratamiento de esterilización sin afectar negativamente las propiedades ópticas, pueden lograrse mediante un diseño específico de una composición de poliolefinas.

Por consiguiente, según un primer aspecto, la presente invención se dirige a una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que comprende las siguientes tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C) con un contenido diferente en comonomeros,

50 (A) del 30 al 65% en peso de un copolímero aleatorio C_2C_3 (A) con un contenido en C_2 (C_2A) del 0,4 al 1,5% en peso basándose en el copolímero (A) medido mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR),

ES 2 663 345 T3

(B) del 25 al 50% en peso de un copolímero aleatorio C_2C_3 (B) con un contenido en C_2 (C_2B) del 3,0 al 10,0% en peso basándose en el copolímero (B) calculado según se describe en la parte experimental, y

(C) del 5 al 35% en peso de un copolímero aleatorio C_2C_3 (C) con un contenido en C_2 (C_2C) del 7,0 al 15,0% en peso basándose en el copolímero (C) calculado según se describe en la parte experimental,

5 en la que la suma de la cantidad de las tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C) es 100%,

y en la que el contenido en comonómeros de las fracciones de polímeros aumenta desde la fracción (A) a la fracción (C) según $(C_2A) < (C_2B) < (C_2C)$,

y en la que la composición se caracteriza porque presenta:

10 (i) un contenido total en C_2 en el intervalo del 3,0% en peso hasta 7,0% en peso, medido mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR),

(ii) un caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) medido según ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min,

(iii) una temperatura de fusión T_f determinada mediante DSC según ISO 11357 de 128 °C a 145 °C,

(iv) una temperatura de cristalización T_c determinada mediante DSC según ISO 11357 de 85 °C a 110 °C, y

15 (v) un contenido en hexanos solubles determinado según FDA, sección 177.1520, como máximo del 2,0% en peso.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que comprende las siguientes tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C), en la que la composición puede obtenerse, y preferiblemente se obtiene, en presencia de un catalizador de metaloceno.

20 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que comprende las siguientes tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C) mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que el proceso comprende las etapas de:

25 a) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor en suspensión ("slurry reactor", SR), preferiblemente un reactor en bucle ("loop reactor", LR)), propileno y etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (A) según se definió anteriormente,

b) trasladar dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor hasta un segundo reactor (R-2) que es un primer reactor de fase gaseosa ("gas phase reactor", GPR-1),

c) introducir en dicho segundo reactor (R-2) propileno y etileno,

30 d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero aleatorio C_2C_3 (A) el propileno y el etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (B),

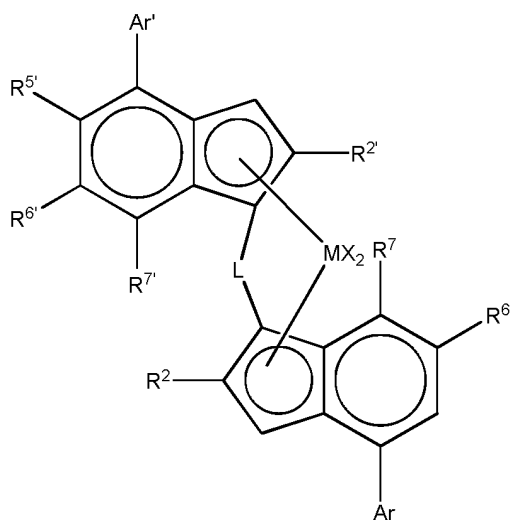
e) trasladar dicha mezcla de copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y copolímero aleatorio C_2C_3 (B), y los comonómeros sin reaccionar del segundo reactor hasta un tercer reactor (R-3) que es un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2),

c) introducir en dicho tercer reactor (R-3) propileno y etileno,

35 d) polimerizar en dicho tercer reactor (R-3) y en presencia de la mezcla del copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y copolímero aleatorio C_2C_3 (B) el propileno y el etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (C),

formando dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (A), dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (B) y dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (C) la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 definida anteriormente,

40 en la que la polimerización se realiza en presencia de un catalizador en partículas sólidas de sitio único, que está preferiblemente exento de un vehículo externo, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que:

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, (aril C₇-C₂₀)alquilo o (alquil C₇-C₂₀)arilo;

R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

10 R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, en la que R^{6'} es preferiblemente un grupo alquilo terciario;

15 R⁷ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{7'} es hidrógeno;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

20 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, o dos grupos R¹ sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;

cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;

25 y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto del grupo 13 de metales, por ejemplo, un compuesto de Al o boro.

En un cuarto aspecto, la invención se refiere al uso de la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ definida anteriormente para preparar artículos.

30 En un quinto aspecto, la invención se refiere a películas que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ definida anteriormente, en las que las películas se caracterizan porque:

(i) poseen una temperatura de inicio del sellado (TIS) (determinada según se describe en la parte experimental) menor que 110°C,

(ii) cumplen la ecuación $T_f - TIS \geq 25$

5 (iii) poseen una opacidad (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) como máximo del 2,5%,

(iv) poseen una transparencia (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) de al menos 90,0%,

(v) poseen una resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 μm de al menos 28,0 N/mm, y

10 (vi) poseen una resistencia al desgarro relativa en la dirección transversal [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 μm de al menos 200,0 N/mm.

A continuación, la invención (1º, 2º, 3º y 4º aspecto) se define con más detalles.

15 La composición de la presente invención es una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que comprende, y preferiblemente consiste en tres fracciones diferentes de polímeros (A), (B) y (C). Las tres fracciones se diferencian en el contenido en C_2 , así la composición es trimodal con respecto al contenido en comonomeros. A partir de la descripción de los tres polímeros se evidencia que son polímeros diferentes. El copolímero aleatorio C_2C_3 (A) tiene el menor contenido en C_2 (C_2A), el copolímero aleatorio C_2C_3 (C) tiene el mayor contenido en C_2 (C_2C) y el copolímero aleatorio C_2C_3 (B) tiene un contenido en C_2 intermedio (C_2B), así el contenido en C_2 aumenta según $(C_2A) < (C_2B) < (C_2C)$.

20 Se logran unos resultados especialmente buenos en el caso de que los componentes individuales (A), (B) y (C) estén presentes en cantidades específicas. Así, se prefiere que la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 esté compuesta de:

25 del 30 al 65% en peso de (A), del 25 al 50% en peso de (B), y del 5 al 35% en peso de (C), basándose en la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 , preferiblemente basándose en la cantidad total de copolímero aleatorio C_2C_3 (A), copolímero aleatorio C_2C_3 (B), y copolímero aleatorio C_2C_3 (C).

Preferiblemente, la fracción (A) está presente en una cantidad del 35 al 55% en peso, la fracción (B) está preferiblemente presente en una cantidad del 30 al 40% en peso, y la fracción (C) está preferiblemente presente en una cantidad del 10 al 30% en peso. La cantidad de las tres fracciones diferentes disminuye según $(\% \text{ en peso de A}) > (\% \text{ en peso de B}) > (\% \text{ en peso de C})$.

30 La composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 según esta invención puede obtenerse mezclando (en estado fundido) las fracciones individuales, es decir, el copolímero aleatorio C_2C_3 (A), el copolímero aleatorio C_2C_3 (B) y el copolímero aleatorio C_2C_3 (C). Durante el mezclado pueden añadirse además aditivos adecuados. Para el mezclado puede emplearse un aparato de mezclado convencional, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de goma de dos rodillos, una amasadora Buss Co o un extrusor de doble huso. El producto compuesto de polímero recuperado del extrusor habitualmente está en forma de gránulos.

Preferiblemente, la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 según esta invención se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos tres reactores conectados en serie, según se describe a continuación (mezcla in situ o mezcla en reactor).

40 El copolímero aleatorio C_2C_3 (A), es decir, la fracción (A), tiene un contenido en etileno (C_2A) en el intervalo del 0,4 al 1,5% en peso, basándose en la fracción (A). El contenido en etileno (C_2A) está preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 1,0% en peso, basándose en la fracción (A).

El copolímero aleatorio C_2C_3 (B), es decir, la fracción (B), tiene un contenido en etileno (C_2B) en el intervalo del 3,0 al 10,0% en peso, basándose en la fracción (B). El contenido en etileno (C_2B) está preferiblemente en el intervalo del 5,0 al 8,0% en peso, basándose en la fracción (B).

45 El copolímero aleatorio C_2C_3 (C), es decir, la fracción (C), tiene un contenido en etileno (C_2C) en el intervalo del 7,0 al 15,0% en peso, basándose en la fracción (C). El contenido en etileno (C_2C) está preferiblemente en el intervalo del 8,0 al 12,0% en peso, basándose en la fracción (C).

Siempre hay que tomar en consideración que el contenido en C₂ de las tres fracciones es diferente para las tres fracciones y aumenta según $(C_2A) < (C_2B) < (C_2C)$.

5 Tomando en cuenta la información proporcionada por las fracciones (A), (B) y (C), se prefiere que la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según la invención tenga un contenido total en C₂ de al menos 3,0% en peso, más preferiblemente de al menos 3,5% en peso, aún más preferiblemente de al menos 4,0% en peso.

El contenido total en C₂ de la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ puede ser de hasta 10,0% en peso, preferiblemente de hasta 8,0% en peso, y aún más preferiblemente de hasta 6,0% en peso.

10 Sin embargo, la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según esta invención es preferiblemente monofásica. Por consiguiente, se prefiere que la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ no contenga (co)polímeros elastoméricos, tales como una goma de etileno y propileno, que forme inclusiones como segunda fase, para mejorar las propiedades mecánicas. Un polímero que contenga (co)polímeros elastoméricos como inserciones de una segunda fase se denominaría, por contraste, heterofásico, y preferiblemente no es parte de la presente invención. La presencia de segundas fases o de las denominadas inclusiones puede visualizarse, por ejemplo, mediante microscopía de alta resolución, tal como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica, o mediante análisis térmico mecánico dinámico ("dynamic mechanical thermal analysis", DMTA).

Por esta razón, las mediciones de DMTA (según ISO 6721-7) solo muestran un pico visible en el intervalo de temperatura de 25 a -50 °C para la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según esta invención, lo cual indica un material de una sola fase.

20 La composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según esta invención muestra además tres picos en una medición de TREF ("temperature rising elution fractionation", fraccionamiento mediante aumento de la temperatura de elución) analítico, según se describe en la parte experimental:

uno en el intervalo de temperatura de 0-40 °C,

el segundo entre 60 y 80 °C, y

un pico entre 80 y 100 °C.

25 El TREF (fraccionamiento mediante aumento de la temperatura de elución) es un método habitual para fraccionar poliolefinas según sus diferencias de solubilidad. Si el polímero se produce en un proceso de múltiples etapas, por ejemplo, en el proceso descrito a continuación empleando diferentes contenidos en etileno en cada reactor, las diferentes fracciones de polímeros producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de comonomeros, que pueden ser considerablemente diferentes entre sí. Entonces se obtiene la curva de TREF del polímero final resultante como una superposición de las tres curvas TREF de las diferentes fracciones de polímeros.

30 El caudal en estado fundido global, es decir, el caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) medido según ISO 1133 de la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ puede estar en un intervalo relativamente amplio.

35 Por consiguiente, en una realización, la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ tiene un caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) de al menos 2,0 g/10 min hasta 15,0 g/10 min, preferiblemente de al menos 4,0 g/10 min hasta 12 g/10 min, y más preferiblemente de al menos 5,0 g/10 min hasta 10 g/10 min.

La composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención se caracteriza por una temperatura de fusión bastante alta. Por consiguiente, se aprecia que la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención tiene una temperatura de fusión que está en el intervalo de más de 128 a 145 °C, preferiblemente en el intervalo de 130 a 142 °C, y más preferiblemente en el intervalo de 132 a 140 °C.

40 Además, se aprecia que la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención tiene una temperatura de cristalización en el intervalo de 85 a 110 °C, preferiblemente en el intervalo de 90 a 105 °C, y más preferiblemente en el intervalo de 95 a 100 °C.

45 Además, la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención se caracteriza por una cantidad baja de hexanos solubles. Así, el copolímero aleatorio C₂C₃ de la invención tiene un contenido en hexanos solubles determinado según FDA, sección 177.1520, como máximo del 2,0% en peso, preferiblemente como máximo del 1,9% en peso, y más preferiblemente como máximo de 1,7% en peso.

La fracción de xileno frío soluble (XCS) del copolímero aleatorio C₂C₃ de la presente preferiblemente no es mayor que 35,0% en peso, más preferiblemente no mayor que 30,0% en peso, y aún más preferiblemente no mayor que

25,0% en peso. Por consiguiente, se prefiere que el copolímero aleatorio C_2C_3 presente una fracción de xileno frío soluble (XCS) en el intervalo del 10,0 al 35,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 15,0 al 30,0% en peso, y más preferiblemente en el intervalo del 18,0 al 25,0% en peso.

5 La composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que comprende las tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C), según se describió anteriormente, puede obtenerse, y preferiblemente se obtiene en presencia de un catalizador de metaloceno. El catalizador de metaloceno puede ser un catalizador sobre un soporte, que pueden ser soportes convencionales, o puede no tener un soporte externo. Preferiblemente se emplean catalizadores de metaloceno que no tengan un soporte externo.

10 Por consiguiente, la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 puede obtenerse en particular, y preferiblemente se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos tres reactores conectados en serie, en el que dicho proceso comprende las etapas de:

a) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor en suspensión ("slurry reactor", SR), preferiblemente un reactor en bucle ("loop reactor", LR)), propileno y etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (A) según se definió anteriormente,

15 b) trasladar dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor hasta un segundo reactor (R-2) que es un primer reactor de fase gaseosa ("gas phase reactor", GPR-1),

c) introducir en dicho segundo reactor (R-2) propileno y etileno,

d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero aleatorio C_2C_3 (A) el propileno y el etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (B),

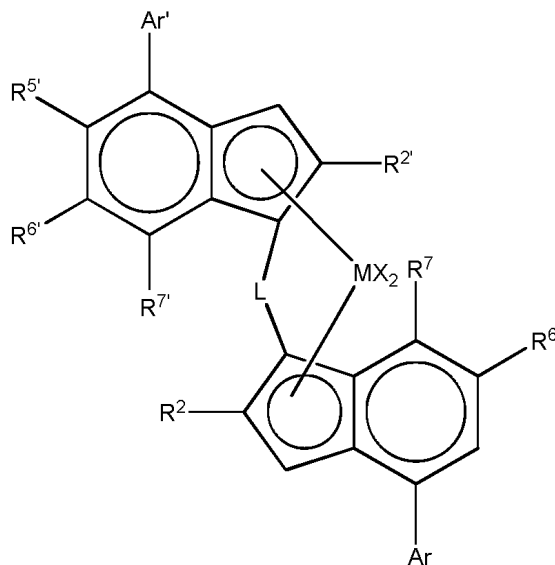
20 e) trasladar dicha mezcla de copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y copolímero aleatorio C_2C_3 (B), y los comonómeros sin reaccionar del segundo reactor hasta un tercer reactor (R-3) que es un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2),

c) introducir en dicho tercer reactor (R-3) propileno y etileno,

25 d) polimerizar en dicho tercer reactor (R-3) y en presencia de la mezcla del copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y copolímero aleatorio C_2C_3 (B) el propileno y el etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (C),

formando dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (A), dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (B) y dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (C) la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 definida anteriormente,

en el que la polimerización se realiza en presencia de un catalizador en partículas sólidas de sitio único, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



30

en la que:

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

5 L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquilo-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, (aril C₇-C₂₀)alquilo o (alquil C₇-C₂₀)arilo;

R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

10 R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, en la que R^{6'} es preferiblemente un grupo alquilo terciario;

R⁷ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{7'} es hidrógeno;

15 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

20 cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, o dos grupos R¹ sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;

cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto del grupo 13 de metales, por ejemplo, un compuesto de Al o boro.

25 La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ se produce en al menos tres reactores conectados en serie. Por consiguiente, un aspecto decisivo del presente proceso es la preparación de la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ en tres reactores distintos. Así, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R-1), un segundo reactor (R-2) y un tercer reactor (R-3). En una realización específica, el presente proceso consiste en tres reactores de polimerización (R-1), (R-2) y (R-3). La expresión "reactor de polimerización" indica que tiene lugar la polimerización principal. Así, en el caso de que el proceso consista en tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación de cierre con respecto a los principales reactores de polimerización.

35 El primer reactor (R-1) es un reactor en suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque discontinuo agitado sencillo o continuo o un reactor en bucle que funcione en bloque o suspensión. En bloque significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos 60% (en peso/peso), preferiblemente 100% de monómeros. Según la presente invención, el reactor en suspensión (SR) es preferiblemente un reactor en bucle (en bloque) (LR).

40 El segundo reactor (R-2) y el tercer reactor (R-3) son reactores de fase gaseosa (GPR). Estos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser reactores de mezclado mecánico o con lecho fluido.

45 Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado de modo mecánico con unas velocidades del gas de al menos 0,2 m/seg. Así, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de tipo de lecho fluido, preferiblemente con un agitador mecánico. Las condiciones (temperatura, presión, tiempo de reacción, introducción del monómero) en cada reactor dependen del producto deseado, cuestión que es conocida por los expertos en la técnica.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por

Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tales como los documentos EP 0 887 379 o WO 92/12182.

5 Preferiblemente, en el presente proceso para producir la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 según se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R-1), es decir, el reactor en suspensión (SR), tal como un reactor en bucle (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 40 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 65 y 95 °C,
- la presión está en el intervalo de 20 bares a 80 bares, preferiblemente entre 40 bares y 70 bares,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

10 Después, la mezcla de reacción del primer reactor (R-1) se traslada al segundo reactor (R-2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), en el que las condiciones preferiblemente son las siguientes:

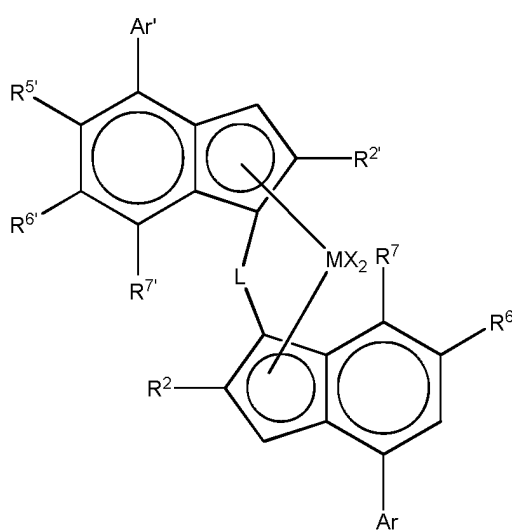
- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está en el intervalo de 5 bares a 50 bares, preferiblemente entre 15 bares y 35 bares,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

15 Las condiciones en el tercer reactor (R-3), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-2), son similares a las del segundo reactor.

20 El tiempo de residencia puede variar en los tres reactores. En una realización del proceso para producir la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 , el tiempo de residencia en el reactor en bloque, por ejemplo, en bucle, está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 0,15 a 1,5 horas, y el tiempo de residencia en los reactores de fase gaseosa en general será de 0,2 a 6,0 horas, tal como de 0,3 a 4,0 horas.

Si se desea, la polimerización puede realizarse de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, en el reactor en suspensión, tal como en el reactor en bloque y/o en modo condensado en los reactores de fase gaseosa.

25 A continuación se define con más detalle el componente de catalizador. Preferiblemente, el catalizador comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que:

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'^2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'^2-$, $-R'_2Ge-$, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, (aril C₇-C₂₀)alquilo o (alquil C₇-C₂₀)arilo;

5 R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; en la que R^{6'} es preferiblemente un grupo alquilo terciario;

10 R⁷ es hidrógeno o un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{7'} es hidrógeno;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

15 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, o dos grupos R¹ sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;

20 cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto del grupo 13 de metales, por ejemplo, un compuesto de Al o boro.

25 El catalizador empleado en el proceso de la invención está en forma de partículas sólidas. Tal como se mencionó anteriormente, puede estar soportado por un soporte convencional conocido por los expertos en la técnica. Preferiblemente, el catalizador utilizado no tiene un soporte externo.

De modo ideal, el catalizador puede obtenerse mediante un proceso en el que:

(a) se forma un sistema de emulsión de líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión de líquido/líquido una disolución de los componentes de catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente para formar gotas dispersas; y

30 (b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotas dispersas.

35 Por tanto, contemplada desde otro punto de vista, la invención proporciona un proceso para la preparación de una composición de polímeros aleatorios C₂C₃ tal como se definió anteriormente, en el que el catalizador se prepara obteniendo (i) un complejo de fórmula (I) y un cocatalizador (ii) formando un sistema de emulsión de líquido/líquido, que comprende una disolución de los componentes de catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente, y solidificando dichas gotas dispersas para formar partículas sólidas.

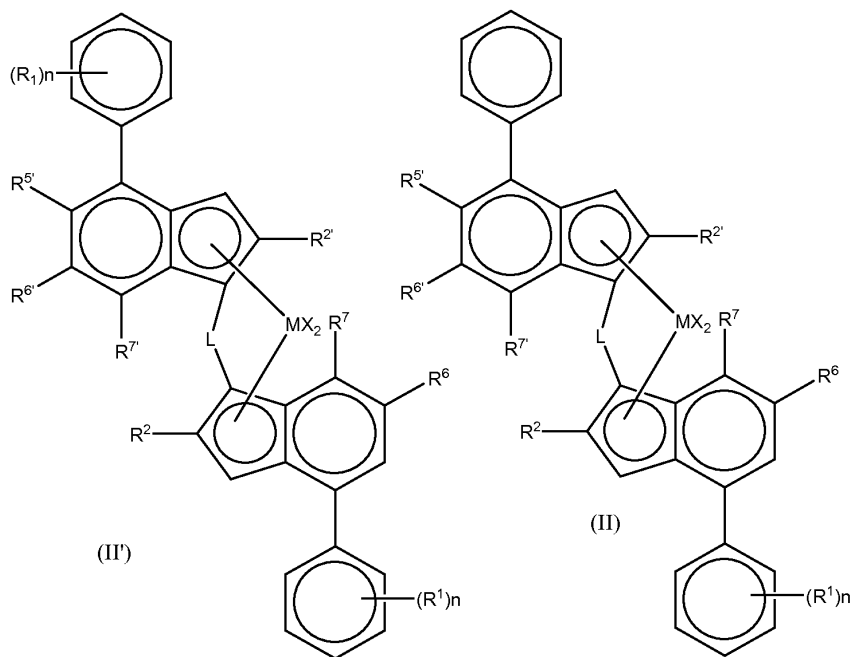
La expresión grupo hidrocarbilo-C₁₋₂₀ incluye alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalqueno C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, grupos (alquil C₇₋₂₀)arilo o grupos (aril C₇₋₂₀)alquilo o, por supuesto, mezclas de estos grupos, tales como un cicloalquilo sustituido con alquilo.

40 A menos que se indique lo contrario, los grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀ preferidos son alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₂₀, grupos (cicloalquil C₅₋₂₀)alquilo, grupos cicloalquilalquilo, grupos (alquil C₇₋₂₀)arilo, grupos (aril C₇₋₂₀)alquilo o grupos (aril C₆₋₂₀)alquilo, por ejemplo, grupos alquilo C₁₋₈. Los grupos hidrocarbilo más especialmente preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo-C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

El término halógeno incluye grupos flúor, cloro, bromo y yodo, en especial grupos cloro, cuando se relaciona con la definición de complejo.

El estado de oxidación del ion metálico está gobernado principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y por la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion metálico. Se apreciará que en los complejos de la invención, el ion metálico M está coordinado por ligandos X para cumplir la valencia del ion metálico y para rellenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos σ puede variar mucho.

- 5 Estos catalizadores se describen en el documento WO2013/007650 que se incorpora en la presente como referencia. Así, los complejos preferidos para su uso en la invención tienen la fórmula (II') o (II)



en las que:

M es circonio o hafnio;

- 10 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquilo-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, (arilo C₇-C₂₀)alquilo o (alquilo C₇-C₂₀)arilo;

- 15 cada R² o R^{2'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{5'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo Z'R³;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀, preferiblemente un grupo alquilo terciario;

R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo ZR³;

- 20 R^{7'} es hidrógeno;

Z y Z' son independientemente O o S;

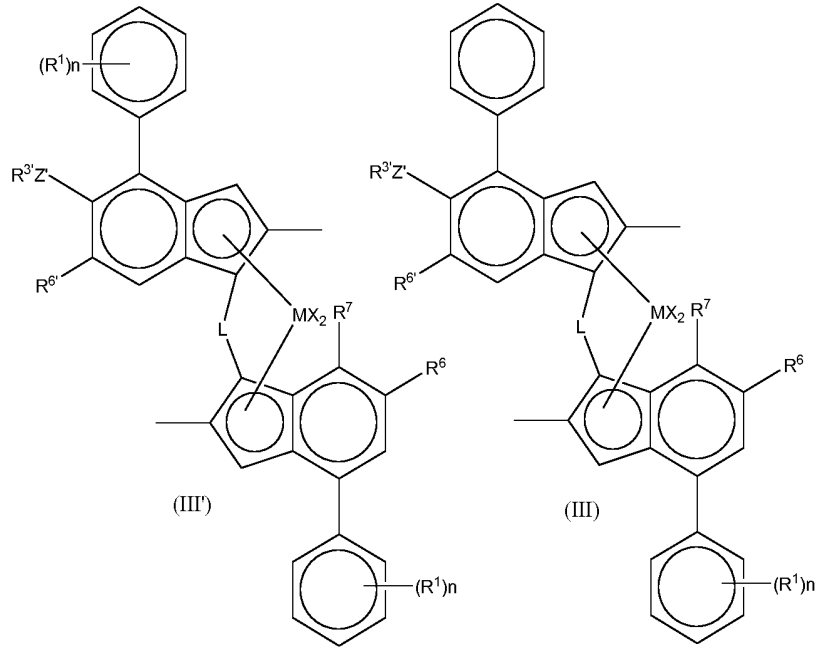
R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno;

R³ es un grupo alquilo-C₁₋₁₀;

cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;

y cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, por ejemplo un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Los complejos más preferidos para su uso en la invención tienen la fórmula (III') o (III):



M es circonio o hafnio;

- 5 cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

- 10 R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀, preferiblemente un grupo alquilo terciario;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o O-alquilo C₁₋₆;

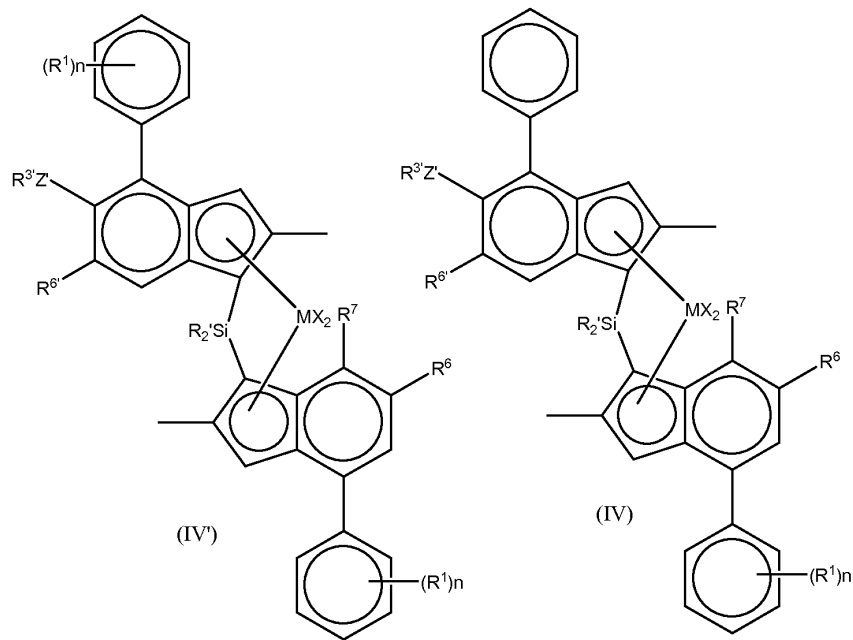
Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno;

n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;

- 15 y cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Los complejos más preferidos para su uso en la invención tienen la fórmula (IV') o (IV):



M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

5 cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀, preferiblemente un grupo alquilo terciario;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o O-alquilo C₁₋₆;

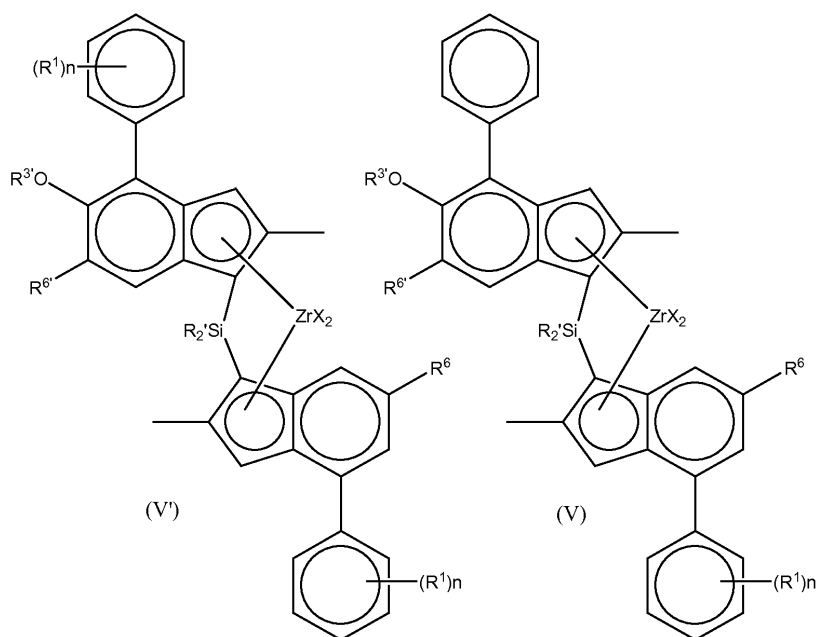
Z' es O o S;

10 R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno;

n es independientemente 0, 1 a 2;

y cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₃₋₈.

Lo más especialmente, el complejo para su uso en la invención tiene la fórmula (V') o (V):



en la que cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

R¹ es independientemente alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

5 R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R^{6'} es un grupo alquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₀, preferiblemente un grupo alquilo C₄₋₈ terciario;

R³ es un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno;

y n es independientemente 0, 1 o 2.

10 Los compuestos concretos de la invención incluyen:

rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(<i>p</i> - <i>t</i> BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di- <i>t</i> BuPh)-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- <i>t</i> Bu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6- <i>t</i> Bu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl ₂

rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC ₆ F ₅)-6-iPr-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl ₂

Lo más preferiblemente, se emplea rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂.

La síntesis de estos materiales se describe en el documento WO2013/007650.

Cocatalizador

- 5 Para formar una especie catalítica activa normalmente es necesario emplear un cocatalizador, tal como se conoce en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de los metales del grupo 13, tales como compuestos de organoaluminio o boratos, para activar catalizadores de metaloceno son adecuados para su uso en esta invención. Así, el cocatalizador es preferiblemente un alumoxano, tal como MAO. También pueden emplearse
- 10 cocatalizadores de borato. El uso de B(C₆F₅)₃, C₆H₅N(CH₃)₂H:B(C₆F₅)₄, (C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄ o Ni(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻ es especialmente preferido. Los cocatalizadores adecuados se describen en el documento WO2013/007650.

Las cantidades adecuadas de cocatalizador son conocidas por los expertos en la técnica.

Fabricación

- El catalizador empleado para fabricar los copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención se proporciona, de modo ideal, en forma de partículas sólidas pero sin soporte, es decir, no se emplea un soporte externo. Para proporcionar el
- 15 catalizador de la invención en forma sólida pero sin emplear un soporte externo, se prefiere emplear un sistema de emulsión de líquido/líquido. El proceso implica dispersar los componentes de catalizador (i) y (ii) en un disolvente, y solidificar dichas gotas dispersas para formar partículas sólidas.

- En particular, el método implica preparar una disolución de uno o más de los componentes de catalizador; dispersar dicha disolución en un disolvente para formar una emulsión, en la que dichos uno o más componentes de catalizador
- 20 están presentes en las gotas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes de catalizador en las gotas

dispersadas, en ausencia de un soporte poroso en partículas externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador y, opcionalmente, recuperar dichas partículas.

- 5 Este proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con mejor morfología, por ejemplo, con una forma esférica y un tamaño de partícula predeterminados y sin emplear ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo, sílice. También pueden obtenerse propiedades superficiales deseables. De nuevo, el documento WO2013/007650 contiene todos los detalles de este proceso.

Prepolimerización del catalizador

- 10 El uso de catalizadores heterogéneos sin soporte (es decir, catalizadores "autosoportados") puede presentar como inconveniente una tendencia a que se disuelvan en cierto grado en el medio de polimerización, es decir, que una parte de los componentes de catalizadores activos puedan filtrarse hacia fuera de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión, con lo cual puede perderse la buena morfología original del catalizador. Estos componentes de catalizadores filtrados son muy activos y pueden provocar problemas durante la polimerización. Por tanto, debe minimizarse la cantidad de componentes filtrados, es decir, todos los componentes de catalizadores deben mantenerse en una forma heterogénea.

- 15 Además, los catalizadores autosoportados, debido a la alta cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema de catalizador, generan unas temperaturas altas al comienzo de la polimerización, que pueden provocar la fusión del material de producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, pueden provocar la descomposición, la laminación y el deterioro de la morfología del material de polímero.

- 20 Para minimizar los posibles problemas asociados con una alta actividad o la filtración, se prefiere "prepolimerizar" el catalizador antes de emplearlo en el proceso de polimerización. Debe advertirse que la prepolimerización, a este respecto, es parte del proceso de preparación del catalizador, y es una etapa que se realiza después de haber formado un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización del catalizador no es parte de la configuración real de la polimerización, que puede comprender también una etapa de prepolimerización del proceso convencional.
25 Después de la etapa de prepolimerización del catalizador se obtiene un catalizador sólido y se emplea en la polimerización.

- 30 La "prepolimerización" del catalizador se realiza después de la etapa de solidificación del proceso de emulsión de líquido-líquido descrito anteriormente. La prepolimerización puede realizarse mediante métodos conocidos descritos en la técnica, tales como los descritos en los documentos WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Las realizaciones preferibles de este aspecto de la invención se describen en la presente.

Como monómeros en la etapa de prepolimerización del catalizador se emplean preferiblemente alfa-olefinas. Se emplean preferiblemente olefinas C₂-C₁₀, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. Las alfa-olefinas más preferidas son el etileno y el propileno.

- 35 La prepolimerización del catalizador puede realizarse en fase gaseosa o en un diluyente inerte, generalmente aceite o un hidrocarburo fluorado, preferiblemente en hidrocarburos fluorados o mezclas de hidrocarburos fluorados. Preferiblemente se emplean hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de dichos hidrocarburos (per)fluorados generalmente se encuentra en el intervalo de 0 a 140 °C, preferiblemente de 30 a 120 °C, tal como de 50 a 110 °C.

- 40 Cuando la prepolimerización del catalizador se realiza en hidrocarburos fluorados, la temperatura para la etapa de prepolimerización es menor que 70 °C, por ejemplo, está en el intervalo de -30 a 70 °C, preferiblemente 0-65 °C y más preferiblemente está en el intervalo de 20 a 55 °C.

- 45 La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferiblemente mayor que la presión atmosférica para minimizar la posible filtración de aire y/o humedad hacia el recipiente del catalizador. Preferiblemente, la presión está en el intervalo de al menos 1 a 15 bares, preferiblemente de 2 a 10 bares. El recipiente de prepolimerización se mantiene preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo una atmósfera de nitrógeno o argón o una atmósfera similar.

La prepolimerización continúa hasta que se alcanza el grado de prepolimerización, definido como el peso de la matriz de polímero/peso del catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización. El grado es menor que 25, preferiblemente de 0,5 a 10,0, más preferiblemente de 1,0 a 8,0, más preferiblemente de 2,0 a 6,0.

- 50 El uso de la etapa de prepolimerización del catalizador ofrece la ventaja de minimizar la filtración de los componentes de catalizadores y, por tanto, el sobrecalentamiento local.

Después de la prepolimerización, el catalizador puede aislarse y almacenarse.

5 La presente invención no solo está relacionada con la propia composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 de la invención, sino también con su uso y con artículos que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 de la invención. La composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 puede contener aditivos conocidos en la técnica, tales como antioxidantes, agentes nucleantes, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Generalmente, la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 puede contener no más del 7% en peso, aún más preferiblemente no más del 5% en peso, tal como no más del 2,5% en peso de los aditivos mencionados en la presente.

Así, en un cuarto aspecto, la invención se refiere al uso de la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 definida anteriormente para preparar artículos.

10 Los artículos adecuados son películas para sistemas de envasado flexibles, tales como bolsas o bolsas de plástico para el envasado de alimentos y productos farmacéuticos o artículos médicos en general.

15 Los artículos preferidos son películas, que pueden estar orientadas o no orientadas, y que pueden obtenerse mediante cualquier proceso conocido por los expertos en la técnica, tal como la tecnología de películas moldeadas o la tecnología de películas sopladas por extrusión. Las películas se emplean preferiblemente en estructuras de películas de múltiples capas como capa de sellado, preferiblemente como capa de sellado muy fina, en la parte superior de la estructura de múltiples capas.

Descripción de la producción de películas mediante la tecnología de películas sopladas

20 La composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 descrita anteriormente puede fabricarse en películas sopladas extinguidas con agua o aire, preferiblemente películas sopladas extinguidas por aire, en un equipo de producción de películas sopladas de polietileno típico.

En principio, el proceso comprende las etapas de:

- (i) formar por soplado un tubo de material fundido con aire en perpendicular a la dirección hacia arriba desde un troquel de películas sopladas con alimentación lateral;
- (ii) enfriarlo con un anillo de enfriamiento por contacto con agua o extinción con aire;
- 25 (iii) plegarlo y guiarlo con rodillos deflectores hacia el bobinador.

Tecnología de película soplada con anillo de enfriamiento por contacto con agua

30 En esta tecnología para producir películas de polímeros, la mezcla fundida se extrusiona a través de un troquel tubular alimentado por un extrusor (habitualmente de un solo huso) y se sopla para formar un tubo. El tubo de película está en contacto por el lado exterior con un anillo de enfriamiento por agua y se enfría rápidamente. El tubo de película ya solidificado después se aplana mediante rodillos de captación y se envía a un bobinador.

Para una descripción más detallada, véase "Polypropylene Handbook", editado por Edward P. Moore, Jr., Hanser Publishers, 1996.

Tecnología de película soplada con extinción por aire

35 En esta etapa de fabricación de películas sopladas extinguidas por aire, la película se fabrica empleando una proporción de soplado de al menos 1,5, preferiblemente una proporción de soplado de al menos 2,0, y más preferiblemente una proporción de soplado de al menos 2,5.

40 La técnica de la extrusión de películas sopladas extinguidas por aire es muy conocida para la producción de películas de plástico finas. En un proceso ventajoso, las mezclas descritas anteriormente se extrusionan a través de un troquel circular para formar una película. El aire se introduce a través del centro del troquel para mantener la película en forma de una burbuja que aumenta el diámetro de la película en aproximadamente 1,5 a 6 veces, tras lo cual la burbuja se colapsa sobre rodillos. Dentro de la técnica existen una serie de variaciones de dicho proceso. La mayoría de las referencias para soplar películas de poliolefinas describen procesos empleados para el polietileno, pero estos son aplicables a la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 descrita anteriormente con pequeñas modificaciones dentro de la técnica sin experimentación indebida.

45 Por ejemplo, el enfriamiento a menudo se modifica de modo ventajoso, porque la técnica reconoce que el polipropileno se enfría y cristaliza a una velocidad diferente que el polietileno.

Por tanto, los ajustes de los parámetros de enfriamiento a menudo producen una burbuja más estable a las velocidades de salida deseadas.

5 Durante la formación de películas sopladas, la mezcla fundida (el producto fundido) entra en un troquel en forma de anillo a través de su parte inferior o por un lateral. El producto fundido se obliga a pasar a través de surcos espirales alrededor de la superficie de un mandril dentro del troquel y se extrusiona a través de la abertura del troquel como un tubo de pared espesa. El tubo se expande en una burbuja con un diámetro deseado y un espesor correspondientemente disminuido, tal como se ha descrito previamente.

Descripción de la producción de películas mediante la tecnología de películas moldeadas

10 En esta tecnología muy sencilla para producir películas de polímeros, la mezcla fundida se extrusiona a través de un troquel de ranura alimentado por un extrusor (habitualmente de un solo huso) hacia un primer rodillo enfriado, denominado rodillo de enfriamiento. Desde este rodillo, la película que ya ha solidificado es captada por un segundo rodillo (rodillo de presión o rodillo de captación) y se traslada a un dispositivo bobinador después de recortar los bordes. En la película se crea solo una cantidad muy limitada de orientación, que se determina por medio de la proporción entre el espesor del troquel y el espesor de la película o la velocidad de extrusión y la velocidad de captación, respectivamente. Debido a su simplicidad técnica, la tecnología de película moldeada es un proceso muy barato y fácil de realizar. Las películas producidas con esta tecnología se caracterizan por una buena transparencia y unas propiedades mecánicas algo isotrópicas (rigidez limitada, alta resistencia).

Las películas de monocapa que tienen un espesor de 5 a 300 μm , preferiblemente de 10 a 200 μm , más preferiblemente de 20 a 150 μm son adecuadas según la presente invención.

20 Las películas según la presente invención pueden no estar orientadas, o estar orientadas monoaxial o biaxialmente, dependiendo de su uso final.

Se prefieren especialmente las películas moldeadas.

25 Después de su producción, las películas que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 pueden someterse a un tratamiento que aumenta su energía superficial, tal como, por ejemplo, un tratamiento químico, un tratamiento con llama, un tratamiento con plasma y un tratamiento Corona.

Las películas que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 definida anteriormente tienen una baja temperatura de inicio del sellado (TIS), unas propiedades ópticas beneficiosas y, al mismo tiempo, una resistencia al cizallamiento relativa alta en la dirección de la máquina, así como en la dirección transversal.

30 Por tanto, en un quinto aspecto, la invención se refiere a películas que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 definida anteriormente, en las que las películas se caracterizan porque:

(i) poseen una temperatura de inicio del sellado (TIS) (determinada según se describe en la parte experimental) menor que 110°C,

(ii) cumplen la ecuación $T_f - \text{TIS} \geq 25$, en la que T_f es el punto de fusión de la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 ,

35 (iii) poseen una opacidad (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) como máximo del 2,5%,

(iv) poseen una transparencia (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) de al menos 90,0%,

40 (v) poseen una resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 μm de al menos 28,0 N/mm, y

(vi) poseen una resistencia al desgarro relativa en la dirección transversal [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 μm de al menos 200,0 N/mm.

45 Las películas que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 tienen una temperatura de inicio del sellado (TIS) menor que 110 °C y cumplen la ecuación $T_f - \text{TIS} \geq 25$. Preferiblemente, las películas cumplen la ecuación $T_f - \text{TIS} \geq 27$, más preferiblemente $T_f - \text{TIS} \geq 29$. T_f es el punto de fusión de la composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 .

La opacidad de las películas según la invención es como máximo 2,5%, preferiblemente como máximo 2,2%.

La resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 µm de al menos 28,0 N/mm, preferiblemente al menos 30 N/mm.

5 La resistencia al desgarro relativa en la dirección transversal [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 µm de al menos 200,0 N/mm, preferiblemente al menos 220,0 N/mm.

Las películas según la presente invención son especialmente adecuadas como capa de sellado en una construcción de película de múltiples capas, puesto que tienen una TIS baja y una ventana de sellado amplia, así como propiedades ópticas beneficiosas.

10 Una construcción de película de múltiples capas que comprende al menos una capa que comprende la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención se produce preferiblemente mediante la coextrusión de múltiples capas, seguida de un moldeo de película o soplado de película. En este caso, al menos una de las capas más externas de dicha construcción de película de múltiples capas que actúa como capa o capas de sellado comprenderá la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de invención, según se definió anteriormente. La construcción de película de múltiples capas de la invención preferiblemente tendrá un espesor en el intervalo de 50 a 15 400 µm, tal como en el intervalo de 60 a 300 µm. La capa o capas de sellado que comprenden la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención preferiblemente tendrán un espesor en el intervalo de 3 a 50 µm, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 µm, tal como en el intervalo de 8 a 25 µm.

20 Además de las películas y los respectivos los artículos según la presente invención que comprenden la composición de polímeros aleatorios C₂C₃ definida anteriormente son adecuados para ser esterilizados sin que las propiedades ópticas se vean afectadas negativamente.

25 Por tanto, la presente invención también se dirige a un artículo esterilizable o esterilizado, preferiblemente una película esterilizable o esterilizada, tal como una película esterilizable o esterilizada. Más preferiblemente, la invención se dirige a recipientes, concretamente, bolsas de plástico, en especial a recipientes esterilizables por vapor o esterilizados por vapor, concretamente, bolsas de plástico, que preferiblemente comprenden, más preferiblemente consisten en la película según se define en la presente. El recipiente es, en particular, una bolsa de 30 plástico. Además dicho recipiente, concretamente una bolsa de plástico, preferiblemente se ha sometido a un tratamiento de esterilización con vapor a un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a 130 °C.

Las películas según la invención tienen un valor de opacidad (determinado según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 µm) después de una esterilización a 121 °C durante 30 min como máximo del 25%, preferiblemente como máximo del 20%, y una transparencia (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 µm) después de una esterilización a 121 °C durante 30 min de al menos 90,0%.

Parte experimental

A) MÉTODOS

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

El MRF2 (230 °C) se mide según ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Contenido en comonomeros

40 El contenido en comonomeros se determina mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) después de una asignación básica calibrada mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C cuantitativa de una manera conocida en la técnica. Las películas finas se comprimen hasta un espesor de entre 100-500 micrómetros y los espectros se registran en el modo de transmisión.

De modo específico, el contenido en etileno de un copolímero de propileno-co-etileno se determina empleando el área del pico corregida para la línea de base de las bandas cuantitativas que aparecen a 720-722 y 730-733 cm⁻¹.

Los resultados cuantitativos se obtienen basándose en el espesor de la película.

45 En la presente, se supone que el contenido en comonomeros sigue la regla de mezclado (ecuación 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \text{ (ec. 2)}$$

en la que C es el contenido en comonómeros en porcentaje en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla, y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, al componente 1 y al componente 2, respectivamente.

5 Tal como saben los expertos en la técnica, el contenido en comonómeros sobre una base de peso en un copolímero binario puede convertirse en el contenido en comonómeros sobre una base molar empleando la siguiente ecuación:

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (\text{ec. 3})$$

en la que c_m es la fracción molar de unidades de comonómeros en el copolímero, c_w es la fracción en peso de las unidades de comonómeros en el copolímero, MW_c es el peso molecular del comonómero (tal como etileno) y MW_m es el peso molecular del comonómero principal (es decir, propileno).

10 **Xilenos solubles (XCS, % en peso):** El contenido en xileno frío solubles (XCS) se determina a 25 °C según ISO 16152; primera edición; 01-07-2005. La parte que permanece insoluble es la fracción de xileno frío insoluble (XCI).

Cálculo del contenido en comonómeros y MRF₂ (230 °C) de las fracciones de polímeros de propileno individuales B y C, respectivamente

Cálculo de la cantidad de contenido en comonómeros de la fracción de polímeros B:

$$15 \quad \frac{C(P1 + P2) - w(P1) \times C(P1)}{w(P2)} = C(P2) \quad (I)$$

en la que:

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros A en la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,

20 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros B en la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,

C(P1) es el contenido en comonómeros [en % en peso] de la fracción de polímeros A,

C(P1+P2) es el contenido en comonómeros [en % en peso] de la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,

C(P2) es el contenido en comonómeros calculado [en % en peso] de la fracción de polímeros B.

Cálculo de la cantidad de xilenos solubles XS de la fracción de polímeros B:

$$25 \quad \frac{XS(P1 + P2) - w(P1) \times XS(P1)}{w(P2)} = XS(P2) \quad (II)$$

en la que:

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros A en la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,

30 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros B en la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,

XS(P1) es la cantidad de xilenos solubles XS [en % en peso] de la fracción de polímeros A,

XS(P1+P2) es la cantidad de xilenos solubles XS [en % en peso] de la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,

XS(P2) es la cantidad calculada de xilenos solubles XS [en % en peso] de la fracción de polímeros B.

Cálculo del caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) de la fracción de polímeros B:

$$MFR(P2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(P1+P2)) - w(P1) \times \log(MFR(P1))}{w(P2)} \right]} \quad (III)$$

en la que:

- 5 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros A en la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,
- w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros B en la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,
- MFR(P1) es el caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) [en g/10 min] de la fracción de polímeros A,
- 10 MFR(P1+P2) es el caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) [en g/10 min] de la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,
- MFR(P2) es el caudal en estado fundido calculado MRF2 (230 °C) [en g/10 min] de la fracción de polímeros B.

Cálculo del contenido en comonomeros de la fracción de polímeros C:

$$\frac{C(P1 + P2 + P3) - w(P1 + P2) \times C(P1 + P2)}{w(P3)} = C(P3) \quad (IV)$$

15 en la que:

- w(P1+P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la cantidad de las fracciones de polímeros A y B n la mezcla de las fracciones de polímeros A, B y C,
- w(P3) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímeros C en la mezcla de las fracciones de polímeros A, B y C,
- 20 C(P1+P2) es el contenido en comonomeros [en % en peso] de la mezcla de las fracciones de polímeros A y B,
- C(P1+P2+P3) es el contenido en comonomeros [en % en peso] de la mezcla de las fracciones de polímeros A, B y C,
- C(P3) es el contenido en comonomeros calculado [en % en peso] de la fracción de polímeros C.

- 25 **La fracción extraíble con hexanos** se determina según el método de FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, sección 1520, s. anexo B) con películas moldeadas con un espesor de 100 µm producidas en una línea de películas moldeadas de monocapa a una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura del rodillo de enfriamiento de 40 °C. La extracción se realizó a una temperatura de 50 °C y con un tiempo de extracción de 30 min.

Temperatura de fusión (T_f) y temperatura de cristalización (T_c):

- 30 La temperatura de fusión T_f y la temperatura de cristalización T_c se midieron con un dispositivo de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de TA Instruments Q2000 según ISO 11357/3 en muestras de 5 a 10 mg. Las temperaturas de cristalización y de fusión se obtuvieron en un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento con una velocidad de barrido de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Se consideró que las temperaturas de fusión y de cristalización eran los picos de las endotermas y exotermas en el ciclo de enfriamiento y el segundo ciclo de calentamiento, respectivamente.
- 35

El **análisis térmico dinámico mecánico (DMTA)** es un método para determinar las propiedades mecánicas dinámicas lineales de polímeros. Se determinó la temperatura de transición vítrea T_g y el módulo de almacenaje G' mediante un análisis mecánico dinámico (DMTA) según ISO 6721-7. Las mediciones se realizaron en el modo de torsión con muestras moldeadas por compresión (40 x 10 x 1 mm³) entre -100 °C y +150 °C con una velocidad de

calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de 1 Hz. La Tg se registró como el pico máximo de la curva del ángulo de pérdida (tan(δ)).

Método TREF (realizado con el método "patrón 180-135 °C"): Se determinó la distribución de la composición química mediante un fraccionamiento mediante aumento de la temperatura de elución analítico según describe Soares, J.B.P., Fractionation, en: Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 75-131, Vol. 10, 2001. La separación del polímero en TREF se realiza según su cristalinidad en disolución. Se generaron los perfiles de TREF empleando un instrumento CRYSTAF TREF 200+ fabricado por PolymerChar S.A. (Valencia, España).

La muestra de polímero se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol 250 mg/l) a una concentración de entre 1,5 y 2,0 mg/ml a 150 °C durante 180 min y se inyectaron 1,8 ml de la disolución de muestra en la columna (diámetro interno de 8 mm, longitud de 15 cm, rellena con un material inerte, por ejemplo, esferas de vidrio). La estufa de la columna después se enfrió rápidamente hasta 110 °C y se mantuvo a 110 °C durante 30 min para la estabilización, y después se enfrió lentamente hasta 35 °C con una velocidad de enfriamiento constante (0,1 °C/min). El polímero después se eluyó de la columna con 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol 250 mg/l) a un caudal de 0,5 ml/min a 35 °C durante un periodo de tiempo de 10 min, seguido de un aumento de la temperatura desde 35 °C hasta 135°C con una velocidad de calentamiento constante de 0,5 °C/min con un caudal de 0,5 ml/min. Se registró la concentración del polímero durante la elución mediante un detector de infrarrojos (que mide la absorción de C-H a una longitud de onda de 3,5 micrómetros). La respuesta del detector se representó gráficamente como una función de la temperatura. La gráfica de la concentración normalizada se presenta como un fractograma junto con la señal de concentración acumulada normalizada a 100.

Resistencia al desgarro (determinada como desgarro Elmendorf (N)): Es aplicable para la medición en la dirección de la máquina y en la dirección transversal. La resistencia al desgarro se mide empleando el método ISO 6383/2. Se mide la fuerza requerida para propagar el desgarro a lo largo de una muestra de película empleando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por gravedad a través de un arco y desgarrar el espécimen a partir de una hendidura precortada. El espécimen está fijado en un lado por el péndulo y en el otro por una grapa estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza requerida para desgarrar el espécimen. Después se calcula la resistencia al desgarro relativa (N/mm) dividiendo la resistencia al desgarro entre el espesor de la película.

Temperatura de inicio del sellado (TIS) (temperatura final de sellado (TFS), intervalo de sellado):

El método determina el intervalo de temperatura de sellado (intervalo de sellado) de películas de polipropileno, en particular de películas sopladas o películas moldeadas. El intervalo de temperatura de sellado es el intervalo de temperatura a la cual las películas pueden sellarse según las condiciones indicadas a continuación. El límite inferior (la temperatura de inicio del sellado (TIS)) es la temperatura de sellado a la cual se logra una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura final de sellado (TFS)) se alcanza cuando la película se pega al dispositivo de sellado. El intervalo de sellado se determina en una máquina de sellado universal J&B de tipo 3000 con una película de 50 µm de espesor con los siguientes parámetros adicionales:

Anchura de espécimen	25,4 mm
Presión de sellado	0,1 N/mm ²
Tiempo de sellado	0,1 seg
Tiempo de enfriamiento	99 seg
Velocidad de desprendimiento	10 mm/seg
Temperatura inicial	80 °C
Temperatura final	150 °C
Incrementos	10 °C

El espécimen se sella A a A en cada temperatura de barra de sellado y se determina la resistencia de sellado (fuerza) en cada etapa. Se determina la temperatura a la cual la resistencia al sellado alcanza 3 N.

Opacidad, transparencia y claridad

Se midió la opacidad, la transparencia y la claridad de películas moldeadas según ASTM D 1003 en películas moldeadas con un espesor de 50 µm y en especímenes moldeados por inyección de 60 x 60 x 1 mm preparados

según EN ISO 1873-2 empleando una temperatura de fusión de 200 °C.

La **esterilización con vapor** se realizó en una máquina de la serie Systec D (Systec Inc., EE. UU.). Las muestras se calentaron con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min comenzando desde 23 °C. Después de haber mantenido la temperatura a 121 °C durante 30 min, se retiraron inmediatamente del esterilizador por vapor y se conservaron a temperatura ambiente hasta su posterior procesamiento.

B) Ejemplos

El catalizador empleado en los procesos de polimerización para la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ de los ejemplos de la invención (IE1) y (IE2) se preparó como sigue:

El catalizador empleado se preparó empleando los procedimientos generales descritos en el documento WO2013/007650 para preparar el catalizador E2P, usando el mismo complejo de metalloceno (E2 en el documento WO2013/007650) de dicloruro de *rac-anti*-dimetilsilandiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)inden-1-il)(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)circonio (MC1). Su composición se indica en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Catalizador	Al/Zr (proporción molar) en el catalizador no preprocesado	Grado de preprocesamiento	MC en el catalizador preprocesado
MC1	250	3,5	1,12

15 Síntesis del catalizador:

Dentro de una caja de manipulación con guantes se mezclaron 80,0 µl de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO en una botella con septo y se dejó que reaccionasen durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg del metalloceno (0,076 mmol, 1 equivalente) en 4 ml de la disolución de MAO en otra botella con septo y se dejó en agitación dentro de la caja de manipulación con guantes. Después de 60 minutos se añadieron sucesivamente 1 ml de la disolución de tensoactivo y 4 ml de la disolución de MAO-metalloceno a un reactor de emulsificación de vidrio de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador suspendido (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es de 5 ml (300 equivalentes). Se formó una emulsión roja inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Después la emulsión se trasladó a través de un tubo de teflón 2/4 hacia 100 ml de PFC caliente a 90 °C y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia se completó, y después la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación se retiró el baño de aceite y el agitador se apagó. Se dejó que el catalizador se depositase sobre el PFC y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con un sifón. El resto del catalizador se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,81 g de un catalizador sólido rojo.

Prepolimerización del catalizador fuera de línea (preprocesamiento): El anterior catalizador se prepolimerizó según el siguiente procedimiento. El experimento de prepolimerización fuera de línea se realizó en un reactor a presión de 125 ml equipado con tuberías de alimentación de gases y un agitador suspendido. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y 801,7 mg del catalizador que se va a prepolimerizar al reactor dentro de una caja de manipulación con guantes y el reactor se selló. Después el reactor se retiró de la caja de manipulación con guantes y se colocó dentro de un baño enfriado con agua mantenido a 25 °C. Se pusieron en marcha el agitador suspendido y las tuberías de alimentación y se ajustó la velocidad de agitación a 450 rpm. El experimento comenzó abriendo la alimentación de propileno hacia el reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta y el consumo de monómeros fue compensado manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg). El experimento continuó durante un tiempo de polimerización suficiente (17 min) para proporcionar el grado deseado de polimerización (GP = 3,5). La reacción se detuvo evaporando los componentes volátiles. El reactor se abrió dentro de la caja de manipulación con guantes y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta obtener un peso constante para producir 3,59 g del catalizador prepolimerizado.

La polimerización para preparar las composiciones de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención se realizó en una planta piloto Borstar con un montaje de 3 reactores (reactor de fase gaseosa-bucle (GPR 1) - reactor de fase gaseosa (GPR 2)). En la tabla 2 se indican las condiciones de polimerización para IE-1 y IE-2.

Tabla 2 - Condiciones de polimerización

		IE-1	IE-2
Bucle (fracción (A))			
Temperatura	[°C]	70	70
Presión	[kPa]	53	53
Tiempo de residencia	[h]	0,54	0,53
División	[%]	50	40
Proporción de H2/C3	[mol/kmol]	0,77	0,8
Proporción de C2/C3	[mol/kmol]	11,4	11,2
MFR ₂	[g/10 min]	11,6	10,4
XCS	[% en peso]	1,2	0,9
Contenido en C2	[% en peso]	0,82	0,9

		IE-1	IE-2
GPR 1 (fracción (B))			
Temperatura	[°C]	70	70
Presión	[kPa]	21	21
Tiempo de residencia	[h]	0,294	0,53
División	[%]	37	40
Proporción de H2/C3	[mol/kmol]	6,6	8,1
Proporción de C2/C3	[mol/kmol]	245	239
MFR ₂ GPR 1	[g/10 min]	11,6	13,9
XCS	[% en peso]	10,6	5,0
Contenido total en C2	[% en peso]	3,7	3,66
C2 preparado en GPR 1	[% en peso]	7,5	6,1
GPR 2 (fracción (C))			
Temperatura	[°C]	70	70
Presión	[kPa]	18	18
Tiempo de residencia	[h]	1,8	0,53
División	[%]	13	26
Proporción de H2/C3	[mol/kmol]	550	550
Proporción de C2/C3	[mol/kmol]	8,6	8,2
MFR ₂ GPR 2	[g/10 min]	7,05	7,50
XCS	[% en peso]	19,8	23,6
Contenido total en C2	[% en peso]	4,9	4,4
C2 preparado en GPR 2	[% en peso]	10,6	8,3

5

Todos los polvos de polímeros se mezclaron en un extrusor de doble huso en corrotación Coperion ZSK 57 a 220 °C con un agente antibloqueo al 0,2% en peso (sílice sintético; CAS n.º 7631-86-9); antioxidante al 0,1% en peso (Irgafos 168FF); 0,1% de un fenol estéricamente impedido (Irganox 1010FF); 0,02% en peso de Ca-estearato; y

ES 2 663 345 T3

0,02% en peso de un estearato no lubricante (hidrotalcita sintética; CAS n.º 11097-59-9)

Como ejemplos comparativos (CE-1 y CE-2) se emplearon dos polímeros disponibles en el mercado adecuados para capas de sellado:

Ejemplo comparativo 1 (CE-1):

- 5 RE239CF: copolímero aleatorio de etileno-propileno de Borealis AG, con un caudal en estado fundido MRF₂ (230 °C) de 11 g/10 min, y una temperatura de fusión Tf de 140 °C.

Ejemplo comparativo 2 (CE-2):

TD215BF: Borealis AG de calidad de sellado, terpolímero de propileno-etileno-1-buteno (CAS n.º 25895-47-0), con un caudal en estado fundido MRF₂ (230 °C) de 6 g/10 min, una temperatura de fusión Tf de 130 °C.

- 10 En la tabla 3 se muestran las propiedades de los polímeros IE-1, IE-2, CE-1 y CE-2.

Tabla 3

Parámetro	Unidad	IE-1	IE-2	CE-1	CE-2
Temperatura de fusión Tf	[°C]	136,7	136,2	140	130
Temperatura de cristalización Tc	[°C]	98,3	97,9	97,2	91,2
MFR ₂ (230 °C)	[g/10 min]	7,05	7,56	11,0	6,0
Contenido total en C2	[% en peso]	4,6	4,7	4,6	1,0
XCS total	[% en peso]	19,8	23,6	8,5	<15
C2 de XCS	[% en peso]	9,6	9,2	n.m.	n.m.
n-hexanos solubles	[% en peso]	1,52	1,34	3,76	2,33

n.m. no medido

Para los polímeros de IE-1, IE-2 y CE-1 se midieron los parámetros ópticos en una placa moldeada por inyección de 1 mm. Los resultados pueden verse en la tabla 4.

15

Tabla 4

Parámetro	Unidad	IE-1	IE-2	CE-1
Transparencia	[%]	93,4	92,9	92,4
Opacidad	[%]	36,9	34,4	47,6
Claridad	[%]	95,2	95,6	89,8

20

Tal como puede observarse claramente en la tabla 3 y 4, las composiciones de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención muestran una cantidad significativamente menor de hexanos solubles y unas propiedades ópticas mejores (en especial, opacidad) en las placas moldeadas por inyección. Comparada con el terpolímero de CE-2, la temperatura de fusión de los ejemplos de la invención es más de 5 °C mayor a un nivel más bajo de hexanos solubles.

25

Además, los polímeros de IE-1, IE-2, CE-1 y CE-2 se convirtieron en películas moldeadas de monocapa con un espesor de 50 µm en una línea de películas moldeadas PM30 (extrusor de tipo de laboratorio, proporcionado por Plastik Maschinenbau GmbH., Alemania) El equipo consistió en un extrusor, un rodillo de enfriamiento con un cuchillo de aire y un bobinador. El huso de la zona PP 3 tenía un diámetro de 30 mm, una longitud de 25D, un troquel de 200 mm, y un orificio del troquel de 0,5 mm.

Parámetros de extrusión:

Perfil de temperatura del extrusor: 220 °C/240 °C/250 °C/260 °C/260 °C (temperatura de fusión, 250 °C; presión de presión, 61 bares)

ES 2 663 345 T3

Velocidad de extrusor: 50 rpm

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 10°C

Velocidad de despegue: 10,2 m/min

En la tabla 5 pueden observarse los parámetros mecánicos y ópticos, así como la actuación de sellado.

5

Tabla 5

Parámetro	Unidad	IE-1	IE-2	CE-1	CE-2
Resistencia relativa al desgarro MD	[N/mm]	32,5	n.m.	12,3	27,8
Transparencia	[%]	94,3	n.m.	94,0	93,7
Opacidad	[%]	2,1	n.m.	2,3	1,0
Claridad	[%]	95,8	n.m.	96,0	98,2
TIS	[°C]	107	105	117	107
Tf - TIS	[°C]	29,7	31,2	22,0	24,0
TFS	[°C]	170	175	140	155

10 Tal como puede observarse claramente en la tabla 5, la temperatura de inicio del sellado (TIS) está al nivel del terpolímero o incluso inferior. El intervalo de sellado (Tf - TIS) de los ejemplos de la invención es significativamente más amplio que en los ejemplos comparativos (véase también la figura 1). La figura 1 también demuestra esto. Puede observarse claramente que las composiciones de copolímeros aleatorios C₂C₃ de la invención tienen un intervalo de sellado más amplio que los polímeros comparativos.

Además las películas de IE1-1, CE-1 y CE-2 se esterilizaron. La esterilización se realizó sometiendo las películas a una corriente saturada de 121 °C durante 30 minutos según se describió anteriormente. Para evitar que las películas se pegasen después del proceso, las muestras de película se fijaron en marcos durante el proceso de esterilización.

15 En la tabla 6 pueden observarse los parámetros ópticos después de la esterilización.

Tabla 6

Parámetro	Unidad	IE-1	IE-2	CE-1
Transparencia	[%]	94,4	94,0	94,2
Opacidad	[%]	19,19	24,3	10,2
Claridad	[%]	85,8	80,0	94,2

20 Además se realizaron mediciones de DMTA (según ISO 6721-7). Tal como puede observarse en la figura 2, los polímeros IE-1 y IE-2 muestran solo un pico visible en el intervalo de temperatura de 25 a -50 °C, lo cual indica un material de una sola fase.

Las mediciones de TREF mostradas en la figura 3 demuestran que los copolímeros aleatorios C₂C₃ de IE-1 y IE-2 tienen tres picos:

uno en el intervalo de temperatura de 0-40 °C,

el segundo entre 60 y 80 °C, y

25 un pico entre 80 y 100 °C,

mientras que el polímero de CE-1 no muestra el pico entre 60 y 80 °C, y muestra un pico mucho más ancho entre 80 y 100 °C.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 que comprende tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C) con un contenido diferente en comonómeros,

5 (A) del 30 al 65% en peso de un copolímero aleatorio C_2C_3 con un contenido en C_2 (C_2A) del 0,4 al 1,5% en peso basándose en el copolímero (A) medido mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR),

(B) del 25 al 50% en peso de un copolímero aleatorio C_2C_3 con un contenido en C_2 (C_2B) del 3,0 al 10,0% en peso basándose en el copolímero (B) calculado según se describe en la parte experimental, y

10 (C) del 5 al 35% en peso de un copolímero aleatorio C_2C_3 con un contenido en C_2 (C_2C) del 7,0 al 15,0% en peso basándose en el copolímero (C) calculado según se describe en la parte experimental,

en la que la suma de la cantidad de las tres fracciones de polímeros (A), (B) y (C) es 100%, y en la que el contenido en comonómeros de las fracciones de polímeros aumenta desde la fracción (A) a la fracción (C) según $(C_2A) < (C_2B) < (C_2C)$, y en la que la composición se caracteriza por

15 (i) un contenido total en C_2 en el intervalo del 3,0% en peso hasta 7,0% en peso, medido mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR),

(ii) un caudal en estado fundido MRF2 (230 °C) medido según ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min,

(iii) una temperatura de fusión T_f determinada mediante DSC según ISO 11357 de 128 °C a 145 °C,

(iv) una temperatura de cristalización T_c determinada mediante DSC según ISO 11357 de 85 °C a 110 °C, y

20 (v) un contenido en hexanos solubles determinado según FDA, sección 177.1520, como máximo del 2,0% en peso.

25 2. Una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 según la reivindicación 1, que se caracteriza además por un solo pico en el intervalo de temperatura de 25 a -50 °C, según se determina mediante un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) según ISO 6721-7, que indica un material de una sola fase, y por tres picos en una medición de TREF (fraccionamiento mediante aumento de la temperatura de elución) analítico, según se describe en la parte experimental:

uno en el intervalo de temperatura de 0-40 °C,

el segundo entre 60 y 80 °C, y

un pico entre 80 y 100 °C.

30 3. Una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 según la reivindicación 1, en la que la composición puede obtenerse, y preferiblemente se obtiene, en presencia de un catalizador de metaloceno.

4. Un proceso para producir una composición de copolímeros aleatorios C_2C_3 según la reivindicación 1 mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie, en el que dicho proceso comprende las etapas de:

35 a) polimerizar en un primer reactor (R-1), que es un reactor en suspensión ("slurry reactor", SR), preferiblemente un reactor en bucle ("loop reactor", LR)), propileno y etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (A) según se definió anteriormente,

b) trasladar dicho copolímero aleatorio C_2C_3 (A) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor hasta un segundo reactor (R-2) que es un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1),

c) introducir en dicho segundo reactor (R-2) propileno y etileno,

40 d) polimerizar en dicho segundo reactor (R-2) y en presencia de dicho primer copolímero aleatorio C_2C_3 (A) el propileno y el etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C_2C_3 (B),

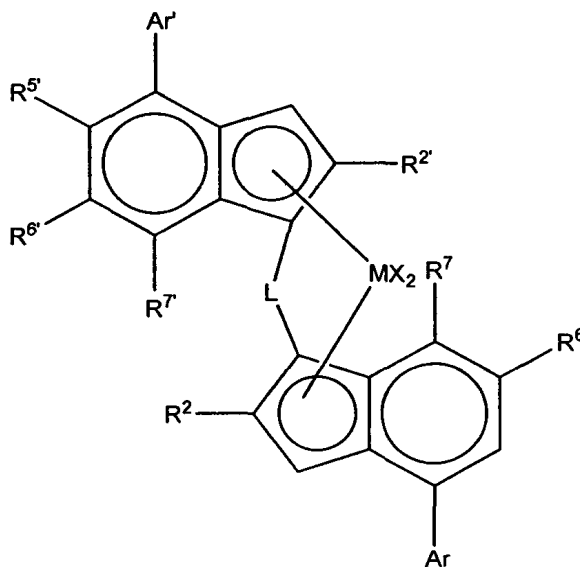
e) trasladar dicha mezcla de copolímero aleatorio C₂C₃ (A) y copolímero aleatorio C₂C₃ (B), y los comonómeros sin reaccionar del segundo reactor hasta un tercer reactor (R-3) que es un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2),

c) introducir en dicho tercer reactor (R-3) propileno y etileno,

5 d) polimerizar en dicho tercer reactor (R-3) y en presencia de la mezcla del copolímero aleatorio C₂C₃ (A) y copolímero aleatorio C₂C₃ (B) el propileno y el etileno, obteniendo un copolímero aleatorio C₂C₃ (C),

formando dicho copolímero aleatorio C₂C₃ (A), dicho copolímero aleatorio C₂C₃ (B) y dicho copolímero aleatorio C₂C₃ (C) la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según la reivindicación 1,

10 en el que la polimerización se realiza en presencia de un catalizador en partículas sólidas de sitio único, preferiblemente un catalizador que comprende (i) un complejo de fórmula (I):



en la que:

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

15 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, (aril C₇-C₂₀)alquilo o (alquil C₇-C₂₀)arilo;

R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

20 R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno;

R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16, en la que R^{6'} es preferiblemente un grupo alquilo terciario;

25 R⁷ es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{7'} es hidrógeno;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

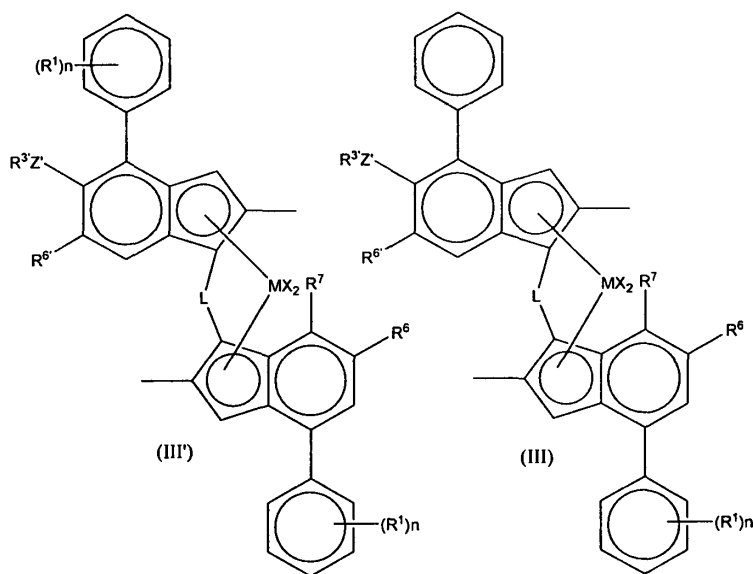
Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

5 cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, o dos grupos R¹ sobre átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros condensado con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴;

cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀;

y (ii) un cocatalizador que comprende un compuesto del grupo 13 de metales, por ejemplo, un compuesto de Al o boro.

5. Un proceso según la reivindicación 4, en el que el catalizador comprende un complejo de fórmula (III) o (III')



10

en la que:

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;

15 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si-, en las que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀, preferiblemente un grupo alquilo terciario;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o O-alquilo C₁₋₆;

20 Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halógeno;

n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;

y cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.

6. El uso de una composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según la reivindicación 1 para preparar artículos.

25 7. Un artículo esterilizable o esterilizado, preferiblemente una película esterilizable o esterilizada, que comprende

una composición de copolímeros aleatorios C₂C₃ según la reivindicación 1.

8. Las películas esterilizables o esterilizadas según la reivindicación 7, en las que las películas se caracterizan porque

5 (i) poseen una temperatura de inicio del sellado (TIS) (determinada según se describe en la parte experimental) menor que 110°C,

(ii) cumplen la ecuación $T_f - TIS \geq 25$, en la que T_f es el punto de fusión de la composición de copolímeros aleatorios C₂C₃,

(iii) poseen una opacidad (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) como máximo del 2,5%,

10 (iv) poseen una transparencia (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) de al menos 90,0%,

(v) poseen una resistencia al desgarro relativa en la dirección de la máquina [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 μm de al menos 28,0 N/mm, y

15 (vi) poseen una resistencia al desgarro relativa en la dirección transversal [N/mm] según el método de Elmendorf (ISO 6383-2) para un espesor de película moldeada de 50 μm de al menos 200,0 N/mm.

9. Las películas según la reivindicación 8 que se preparan mediante la tecnología de película moldeada.

20 10. Las películas según la reivindicación 7 u 8, que poseen un valor de opacidad (determinado según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) después de una esterilización con vapor a 121 °C durante 30 min como máximo del 25%, y una transparencia (determinada según ASTM D1003-00 en películas moldeadas con un espesor de 50 μm) después de una esterilización con vapor a 121 °C durante 30 min de al menos 90,0%.

Figura 1: Intervalo de sellado

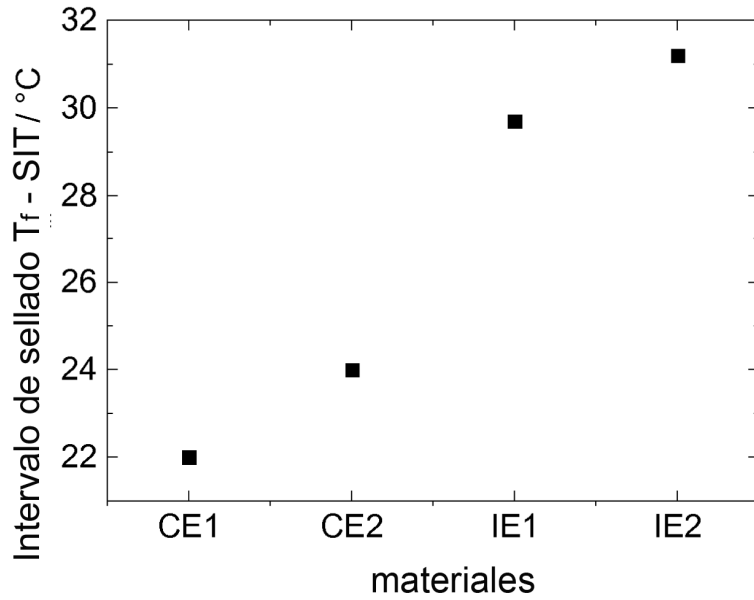


Figura 2: Mediciones de DMTA

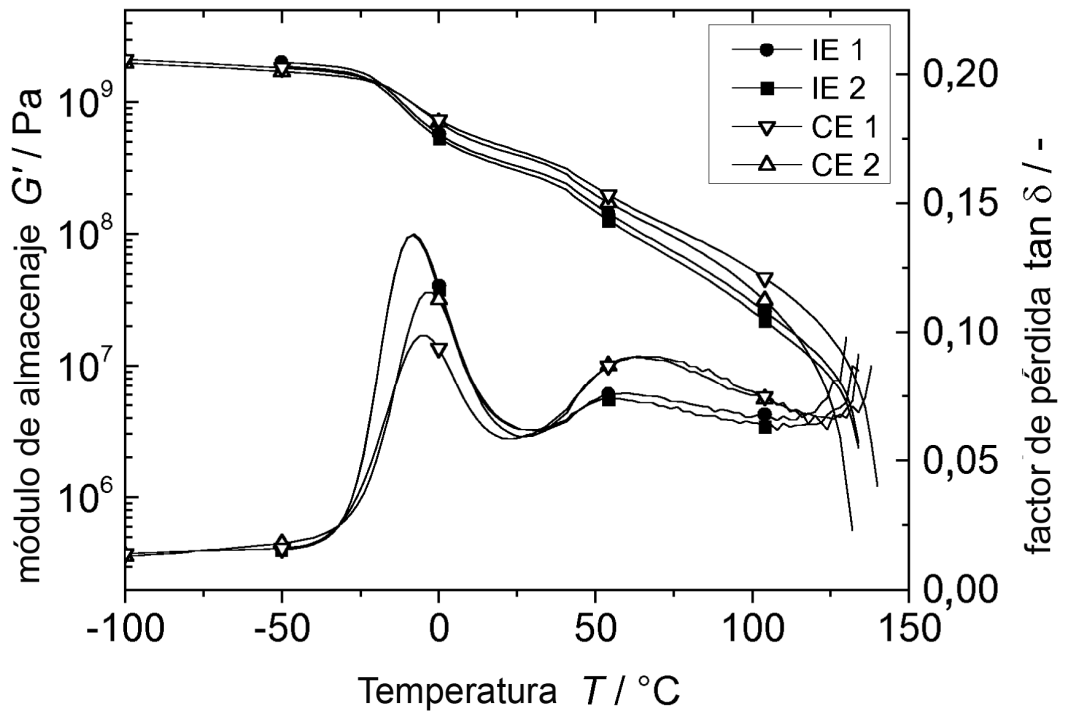


Figura 3: Mediciones de aTREF

