

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 304**

51 Int. Cl.:

B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/085 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014 PCT/EP2014/057691**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180639**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014 E 14718065 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2994309**

54 Título: **Película de polímero de varias capas**

30 Prioridad:

08.05.2013 EP 13166933

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FIEBIG, JOACHIM y
 REICHELT, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 672 304 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

Película de polímero de varias capas

El polipropileno es usado en áreas donde las propiedades de sellado son relevantes, por ejemplo en la industria de empaque de alimentos.

5 El sellado con calor es el método predominante de manufactura de empaques flexibles y semirrígidos. Un indicativo importante de buen desempeño del sellado es, entre otros, una baja temperatura de inicio de sellado que se requiere para soportar la alta velocidad en máquinas empacadoras. Además, también se desea tener un material de empaque de fuerza de impacto mejorada y otras propiedades mecánicas tales como elevada fuerza de desgarre.

10 Frecuentemente ocurre que la mejora de una de estas propiedades es alcanzada a expensas de las otras propiedades.

El documento EP2143760 divulga una película de sellado que comprende una composición de polipropileno heterofásico. En algunos ejemplos, la composición de polipropileno heterofásico comprende unidades de comonomero derivadas de etileno y una alpha-olefina C₄, que tiene una cantidad de solubles en xileno de 21,1 % en peso.

15 Existe todavía una necesidad de diseñar materiales de polímero de varias capas que sean útiles como un material de empaque y tengan una baja temperatura SIT inicial de sellado, mientras mantienen en un alto nivel propiedades mecánicas de la película, tales como fuerza de impacto y/o fuerza de desgarre.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el objetivo es solucionado suministrando una película de polímero de varias capas que comprende por lo menos una capa de sellado y por lo menos una capa base,

20 en la que la capa de sellado comprende un polipropileno (SL-PP),

y dicho polipropileno de la capa de sellado SL-PP

- comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 0.5 % en peso a 25 % en peso, y de por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 0.5 % molar a 4.0 % molar, y

25 - tiene una cantidad de solubles en xileno XS de por lo menos 20 % en peso, y los solubles en xileno tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de 4 % en peso a 50 % en peso,

- cumple con la siguiente relación:

$$[C_2(XS) \times XS/100] / C_2(\text{total}) \geq 0.90$$

en la que

30 C₂(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

XS es la cantidad en % en peso de solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

C₂(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en el polipropileno de la capa de sellado, y

- cumple con la siguiente relación:

35
$$[C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.30$$

en la que

C₅₋₁₂(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de alpha-olefina C₅₋₁₂ en los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

XS es la cantidad en % en peso de solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

40 C₅₋₁₂(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de alpha-olefina C₅₋₁₂ en el polipropileno de la capa de sellado.

Preferiblemente, la por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ es seleccionada de 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier mezcla de ellos.

Como se indicó anteriormente, el polipropileno de la capa de sellado SL-PP comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 0.5 % en peso a 25 % en peso.

5 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonomero derivadas de etileno en el polipropileno de la capa de sellado es de 0.8 % en peso a 15 % en peso, más preferiblemente de 1.0 % en peso a 10 % en peso, incluso más preferiblemente de 1.0 % en peso a 6.0 % en peso, como 1.0 % en peso a 4.0 % en peso.

Como se indicó anteriormente, el polipropileno de la capa de sellado comprende unidades de comonomero derivadas de por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 0.5 % molar a 4.0 % molar.

10 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonomero derivadas de la por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂, más preferiblemente de 1-hexeno o 1-octeno, en el polipropileno de la capa de sellado es de 1.0 % molar a 3.0 % molar, más preferiblemente de 1.5 % molar a 2.5 % molar.

Si la alpha-olefina C₅₋₁₂ es 1-hexeno y su cantidad es indicada en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno en el polipropileno de la capa de sellado es preferiblemente de 1.0 % a 8.0 % en peso, más preferiblemente de 2.0 % en peso a 6.0 % en peso, incluso más preferiblemente de 3.0 % en peso a 5.0 % en peso.

15 Si la alpha-olefina C₅₋₁₂ es 1-octeno y su cantidad está indicada en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-octeno en el polipropileno de la capa de sellado es preferiblemente de 1.5 % en peso a 10 % en peso, más preferiblemente de 2.5 % en peso a 7.5 % en peso, incluso más preferiblemente de 4.0 % en peso a 6.5 % en peso.

20 En una realización preferida, el polipropileno sellado por calor no contiene ninguna unidad de comonomero derivada de buteno (tal como derivada de 1-buteno).

En una realización preferida, el polipropileno de la capa de sellado es un terpolímero, en el que la alpha-olefina C₅₋₁₂ es preferiblemente 1-hexeno o 1-octeno. Así, el polipropileno sellado por calor es preferiblemente una composición de terpolímero que contiene unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-hexeno o de modo alternativo una composición de terpolímero que contiene unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-octeno.

25 Como se indicó anteriormente, el polipropileno de la capa de sellado tiene una cantidad de solubles en xileno XS de por lo menos 20 % en peso.

30 La cantidad de solubles en xileno XS (algunas veces denominada también como solubles en xileno frío XCS) es un parámetro usado frecuentemente para determinar la cantidad de aquellos componentes dentro de una composición de polímero, que son principalmente amorfos y/o elastoméricos o de baja cristalinidad. Posteriormente bajo el encabezado "Métodos de medición" se describe en más detalle el método de medición. Como una primera aproximación, la cantidad de los solubles en xileno XS corresponde a la cantidad de caucho y aquellas cadenas de polímero de la matriz con bajo peso molecular y baja estereorregularidad.

35 Preferiblemente, la cantidad de solubles en xileno XS del polipropileno de la capa de sellado es de 20 % en peso a 60 % en peso, más preferiblemente de 20 % en peso a 50 % en peso incluso más preferiblemente de 20 % en peso a 42 % en peso.

Como se indicó anteriormente, los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de 4 % en peso a 50 % en peso.

40 En una realización preferida, la cantidad de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los solubles en xileno es de 5 % en peso a 30 % en peso, más preferiblemente de 5 % en peso a 20 % en peso, incluso más preferiblemente de 5 % en peso a 12 % en peso.

En la presente invención, se prefiere que la mayoría de las unidades de comonomero derivadas de etileno del polipropileno de la capa de sellado estén presentes en las partes elastoméricas o dominios de la composición. Como se indicó anteriormente, el polipropileno de la capa de sellado satisface la siguiente relación:

$$[C_2(XS) \times XS/100] / C_2(\text{total}) \geq 0.90$$

45 en la que

C₂(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

XS es la cantidad en % en peso de solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado, y C₂(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en el polipropileno de la capa de

ES 2 672 304 T3

sellado.

En una realización preferida, $[C_2(XS) \times XS/100] / C_2(\text{total}) \geq 0,95$; incluso más preferiblemente $1.0 \geq [C_2(XS) \times XS/100] / C_2(\text{total}) \geq 0,95$.

5 Preferiblemente, los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado contienen una cantidad de unidades de comonomero que son derivadas de la por lo menos una alpha-olefina C_{5-12} tal como 1-hexeno y/o 1-octeno, de 0.01 % molar a 2.0 % molar, más preferiblemente de 0.05 % molar a 1.0 % molar.

Si la alpha-olefina C_{5-12} es 1-hexeno y su cantidad está indicada en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-hexeno en los solubles en xileno es preferiblemente de 0.02 % en peso a 4.0 % en peso, más preferiblemente de 0.1 % en peso a 2.0 % en peso.

10 Si la alpha-olefina C_{5-12} es 1-octeno y su cantidad está indicada en % en peso, la cantidad de unidades de comonomero derivadas de 1-octeno en los solubles en xileno es preferiblemente de 0.03 % en peso a 5.0 % en peso, más preferiblemente de 1.3 % en peso a 2.5 % en peso.

15 En la presente invención, puede preferirse que la mayoría de las unidades de monómero derivadas de alpha-olefina C_{5-12} esté presente en las partes cristalinas o el dominio del polipropileno de la capa de sellado, mientras sólo una parte menor está presente en las partes elastoméricas o dominios. Como se indicó anteriormente, el polipropileno de la capa de sellado satisface la siguiente relación:

$$[C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.30$$

en la que

20 $C_{5-12}(XS)$ es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de alpha-olefina C_{5-12} en los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

XS es la cantidad en % en peso de solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

$C_{5-12}(\text{total})$ es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de alpha-olefina C_{5-12} en el polipropileno de la capa de sellado.

En una realización preferida, $[C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.25$,

25 más preferiblemente $[C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.20$,

incluso más preferiblemente $0.01 \leq [C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.30$,

como $0.01 \leq [C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.25$,

o $0.01 \leq [C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.20$.

30 Preferiblemente, la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y por lo menos una alpha-olefina C_{5-12} , en el polipropileno de la capa de sellado es preferiblemente de 1.7 % molar a 33 % molar, más preferiblemente de 2.5 % molar a 14 % molar, incluso más preferiblemente de 3.0 % molar a 8.5 % molar.

35 Si la alpha-olefina C_{5-12} es 1-hexeno y su cantidad está indicada en % en peso, la cantidad total de unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-hexeno en el polipropileno de la capa de sellado es preferiblemente de 2.5 % en peso a 31 % en peso, más preferiblemente de 4.0 % en peso a 9 % en peso.

Si la alpha-olefina C_{5-12} es 1-octeno y su cantidad está indicada en % en peso, la cantidad total de unidades de comonomero derivadas de etileno y 1-octeno en el polipropileno de la capa de sellado es preferiblemente de 3.0 % en peso a 30 % en peso, más preferiblemente de 5.0 % en peso a 11 % en peso.

40 La rata de flujo en fundido MFR (2.16 kg, 230°C) del polipropileno de la capa de sellado puede ser variada sobre un intervalo amplio. Preferiblemente, el polipropileno de la capa de sellado tiene una rata de flujo en fundido MFR (2.16 kg, 230°C) de 0.5 a 30 g/10min, preferiblemente de 1.0 a 25 g/10 min, más preferiblemente de 2.0 a 15 g/10 min.

Los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado pueden tener una viscosidad intrínseca IV de por lo menos 0.7 dl/g, más preferiblemente de 0.7 a 3.0 dl/g, incluso más preferiblemente de 0.7 a 2.0 dl/g, tal como 0.8 a 1.8 dl/g.

45 Los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado pueden ser completamente amorfos o pueden tener todavía algún grado de cristalinidad. Preferiblemente los solubles en xileno tienen algo de cristalinidad y la entalpía

de fusión $\Delta H_m(XS)$ de los solubles en xileno está preferiblemente dentro del intervalo de 0.5 a 60 J/g, más preferiblemente de 0.5 a 50 J/g.

5 El polipropileno de la capa de sellado puede ser hecho sólo de una fracción de polímero de propileno (por ejemplo preparado en un proceso de polimerización de paso individual) o de modo alternativo puede ser hecho de una mezcla de dos o más (por ejemplo tres) fracciones de polímero, que son preparadas preferiblemente en una secuencia de por lo menos dos (por ejemplo tres) reactores de polimerización (es decir la denominada mezcla del reactor).

10 En una realización preferida, el polipropileno de la capa de sellado es una mezcla de reactor. Preferiblemente, la mezcla de reactor comprende por lo menos dos, más preferiblemente por lo menos tres fracciones diferentes de polímero de propileno, preparadas mediante polimerización secuencial en por lo menos tres reactores de polimerización.

En una realización preferida, el polipropileno de la capa de sellado es una mezcla, preferiblemente una mezcla de reactor, que comprende las siguientes fracciones P1, P2 y P3 de polímero de propileno:

15 (P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de por lo menos una α -olefina C_{5-12} en una cantidad de menos de 1.0 % molar, más preferiblemente de 0.1 a menos de 1.0 % molar o de 0.2 a menos de 1.0 % molar,

(P2) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de por lo menos una α -olefina C_{5-12} en una cantidad de 2.0 % molar a 7.0 % molar, más preferiblemente en una cantidad de 2.5 % molar a 6.0 % molar, y

20 (P3) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 4.0 % en peso a 50 % en peso, más preferiblemente 5.0 % en peso a 30 % en peso, incluso más preferiblemente 5.0 % en peso a 20 % en peso o de 5.0 % en peso a 12 % en peso.

25 Preferiblemente, cada una de las fracciones P1 y P2 de polímero de propileno contiene menos de 1.0 % en peso de unidades de comonomero derivadas de etileno, más preferiblemente no contiene unidades P1 ni P2 de comonomero derivadas de etileno.

Si la fracción P1 de polímero de propileno contiene unidades de comonomero derivadas de por lo menos una α -olefina C_{5-12} tal como 1-hexeno y/o 1-octeno, preferiblemente es la misma α -olefina C_{5-12} que en la fracción P2 de polímero de propileno.

30 Opcionalmente, la fracción P3 de polímero de propileno puede contener adicionalmente unidades de comonomero derivadas de por lo menos una α -olefina C_{5-12} , tal como 1-hexeno o 1-octeno. Si está presente, preferiblemente es la misma α -olefina C_{5-12} que en el componente P2 de polímero. En una realización preferida, la fracción P3 de polímero de propileno contiene menos de 2.0 % molar, más preferiblemente de 0.1 % molar a menos de 1.0 % molar de unidades de comonomero derivadas de por lo menos una α -olefina C_{5-12} .

35 Preferiblemente, la fracción P1 de polímero de propileno está presente en el polipropileno de la capa de sellado en una cantidad de 20 a 50 % en peso, más preferiblemente de 20 a 45 % en peso, sobre la base del peso total de P1+P2+P3.

Preferiblemente, la fracción P2 de polímero de propileno está presente en el polipropileno de la capa de sellado en una cantidad de 20 a 50 % en peso, más preferiblemente de 20 a 45% en peso, sobre la base del peso total de P1+P2+P3.

40 Preferiblemente, la fracción P3 de polímero de propileno está presente en el polipropileno de la capa de sellado en una cantidad de 20 a 60 % en peso, más preferiblemente de 20 a 50 % en peso, sobre la base del peso total de P1+P2+P3.

En una realización preferida, el polipropileno de la capa de sellado es un polipropileno heterofásico que comprende una matriz de polímero y una fase dispersa de polímero (es decir disperso en dicha matriz).

45 Preferiblemente, la fase dispersa de polímero comprende la fracción P3 de polímero de propileno, como se describió anteriormente.

Preferiblemente, la fracción P1 de polímero de propileno tiene una tasa de flujo en fundido MFR (2.16 kg/230°C) de 1 a 20 g/10 min, más preferiblemente de 2 a 10 g/10 min.

50 Preferiblemente, la fracción P2 de polímero de propileno tiene una tasa de flujo en fundido MFR (2.16 kg/230°C) de menos de 30 g/10 min.

Preferiblemente, la fracción P3 de polímero de propileno tiene una viscosidad intrínseca IV de por lo menos 0.7 dl/g, más preferiblemente de 0.7 a 3.0 dl/g, incluso más preferiblemente 0.7 a 2.0 dl/g o de 0.8 a 1.8 dl/g.

Preferiblemente, las cantidades de solubles en xileno de la mezcla de la fracción P1 de polímero de propileno y la fracción P2 de polímero de propileno son de menos de 10 % en peso.

- 5 En principio, la capa de sellado puede comprender no sólo el polipropileno de la capa de sellado SL-PP descrito anteriormente, sino también otros polímeros. Sin embargo, en una realización preferida, el SL-PP es el único polímero que está presente en la capa de sellado.

- 10 En una realización preferida, el polipropileno de la capa de sellado descrito anteriormente representa por lo menos 70 % en peso, más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso o incluso 95 % en peso de la capa de sellado, sobre la base del peso total de la capa de sellado.

La capa de sellado puede contener aditivos conocidos en la técnica, como antioxidantes, agentes de formación de núcleo, agentes de deslizamiento y agentes antiestáticos. Típicamente, la capa de sellado no contiene más de 7 % en peso, más preferiblemente no más de 5 % en peso, o no más de 2.5 % en peso de aditivos mencionados aquí, sobre la base del peso total de la capa de sellado.

- 15 Como se indicó anteriormente, la película de polímero de varias capas comprende una capa base.

Como se usa aquí, la frase "capa base" aunque en singular, puede referirse a una o más capas, como a 2 a 5 capas, es decir 2, 3, 4, o 5 capas, que forman el núcleo de la película de polímero de varias capas.

- 20 Una persona experta conoce en general capas base apropiadas que pueden usarse en combinación con una capa de sellado y tener las propiedades deseadas tales como buenas rigidez o propiedades de barrera. Preferiblemente, la capa base comprende un polivinil alcohol, un poli(met)acrilato, una poliamida, un poliéster tal como poli(etilen tereftalato), una poliolefina, o cualquier mezcla de ellos.

De acuerdo con ello, se prefiere en particular que la capa base sea una poliolefina, más preferiblemente un polietileno o polipropileno, todavía más preferiblemente un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno.

- 25 En caso de un copolímero de propileno, dicho copolímero tiene preferiblemente un contenido de comonomero entre 0.1 y 5 % en peso, los comonomeros son etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, preferiblemente etileno, 1-buteno o 1-hexeno. Preferiblemente, el copolímero de propileno que forma la capa base tiene una cantidad de solubles en xileno de menos de 15 % en peso, más preferiblemente de 1 a 10 % en peso, incluso más preferiblemente de 2 a 8 % en peso.

- 30 El polipropileno (sea un homo- o copolímero de propileno) de la capa base puede tener una rata de flujo en fundido MFR (2.16 kg, 230 °C) en el intervalo de 1.0 a 15.0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 1.0 a 10.0 g/10min.

- 35 Si la capa base de polipropileno es un copolímero de propileno, preferiblemente tiene una temperatura T_m de fusión de por lo menos 135 °C, preferiblemente por lo menos 140 °C, más preferiblemente en el intervalo de 140 a 150 °C, como en el intervalo de 140 a 145 °C.

Si la capa base de polipropileno es un homopolímero de propileno, preferiblemente tiene una temperatura T_m de fusión de por lo menos 145 °C, preferiblemente por lo menos 150 °C.

Adicionalmente a la(s) capa(s) de sellado y la(s) capa(s) base descritas anteriormente, la película de polímero de varias capas puede comprender una o más capas adicionales, tales como una capa metálica y/o una capa exterior.

- 40 De acuerdo con una realización preferida, la película de polímero de varias capas comprende, preferiblemente consiste en, tres capas, es decir una capa base, una capa de sellado y

(a) una capa exterior,

o

(b) una capa adicional de sellado,

- 45 o

(c) una capa metálica,

en la que la película de polímero de varias capas tiene la siguiente secuencia de capas:

(a1) capa de sellado - capa base - capa exterior,

o

(b1) capa de sellado - capa base - capa de sellado,

o

5 (c1) capa de sellado - capa base - capa metálica.

En una realización preferida, la película de polímero de varias capas comprende por lo menos tres capas, es decir por lo menos una capa base y dos capas de sellado, es decir una primera capa de sellado y una segunda capa de sellado, en la que la película de polímero de varias capas tiene la siguiente secuencia de capas: primera capa de sellado - capa base -segunda capa de sellado. De acuerdo con una realización preferida, la(s) (dos) capa(s) de sellado están coextrudidas directamente con la capa base. Así, en una realización preferida, la película de polímero de varias capas consiste en dos capas de sellado y una capa base que tiene la siguiente secuencia de capas: primera capa de sellado - capa base -segunda capa de sellado. La primera capa de sellado y segunda capa de sellado pueden ser químicamente diferentes o idénticas. En una realización, la primera capa de sellado y segunda capa de sellado son químicamente idénticas.

15 En otra realización preferida, la película de polímero de varias capas comprende por lo menos tres capas, es decir una capa base, una capa de sellado y una capa metálica, en las que la capa de sellado está localizada, es decir unida, a un lado (superficie) de la capa base y la capa metálica está localizada, es decir unida, al otro lado (superficie) de la capa base. De acuerdo con ello, la película de polímero de varias capas tiene la siguiente secuencia de capas: capa de sellado - capa base - capa metálica. Preferiblemente la capa de sellado es coextrudida con la capa base y a continuación la capa base es metalizada.

En otra realización preferida, la película de polímero de varias capas comprende por lo menos tres capas, es decir una capa base, un capa de sellado y un capa exterior, en las que la capa de sellado está localizada, es decir unida, sobre un lado (superficie) de la capa base y la capa exterior está localizada, es decir unida, al otro lado (superficie) de la capa base. De acuerdo con ello, la película de polímero de varias capas tiene la siguiente secuencia de capas: capa de sellado - capa base - capa exterior. Preferiblemente la capa de sellado y la capa exterior están coextrudidas con la capa base.

La capa exterior - si está presente - es preferiblemente una poliolefina. Respecto a las propiedades apropiadas de la poliolefina de la capa exterior, puede hacerse referencia a la información suministrada anteriormente para la poliolefina usada como la capa base. En una realización preferida, la capa exterior es un polietileno o un polipropileno.

El espesor de la capa base está preferiblemente en el intervalo de 4 a 180 μm , más preferiblemente en el intervalo de 5 a 120 μm , incluso más preferiblemente en el intervalo de 7 a 70 μm , con máxima preferencia en el intervalo de 10 a 35 μm .

Preferiblemente la(s) capa(s) de sellado tiene/tienen un espesor que es sustancialmente inferior al espesor de la capa base y sustancialmente inferior al espesor total de la película de polímero de varias capas. En una realización, el espesor de la(s) capa(s) de sellado es/son menor(es) de 40%, del espesor de la capa base. De acuerdo con ello, la capa de sellado (si están presentes dos o más capas de sellado, entonces cada capa de sellado) puede tener típicamente un espesor en el intervalo de 3 a 40 μm , preferiblemente en el intervalo de 3 a 25 μm , más preferiblemente en el intervalo de 8 a 20 μm .

Preferiblemente, la relación del espesor de la capa de sellado al espesor de la capa base está en el intervalo de 1/10 a 9/10, más preferiblemente 1/4 a 2/3.

La capa exterior - si está presente - puede tener un espesor en el intervalo de 0.5 a 50 μm , más preferiblemente en el intervalo de 1 a 30 μm .

El espesor de capa puede ser medido mediante métodos conocidos comúnmente por la persona experta, tales como microscopía de barrido de electrones.

Como se mencionó anteriormente, con la película de polímero de varias capas de la presente invención puede alcanzarse una baja temperatura SIT inicial de sellado. Preferiblemente, la película de polímero de varias capas tiene una temperatura SIT inicial de sellado de 110°C o menos, más preferiblemente 105°C o menos.

La película de polímero de varias capas de la presente invención puede ser orientada, por ejemplo uniaxial o biaxialmente orientada, o no orientada. Si está orientada, esto puede aplicar a la capa base y capa de sellado y otras capas opcionales. De modo alternativo, es posible que sólo algunas capas de la película de polímero de

varias capas estén orientadas, mientras por lo menos una capa no está orientada.

Preferiblemente, la película de polímero de varias capas es una película fundida de varias capas, una película soplada de varias capas, o una película orientada biaxialmente de varias capas, o una combinación de ellas.

5 Preferiblemente, la película de polímero de varias capas tiene un espesor en el intervalo de 10 a 200 μm , más preferiblemente en el intervalo de 15 a 100 μm , incluso más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 μm , como en el intervalo de 20 a 60 μm .

Estos tipos de películas de polímero de varias capas pueden ser preparados por métodos estándar, conocidos comúnmente por la persona experta.

10 El polipropileno de la capa de sellado descrito anteriormente puede ser preparado vía un proceso de polimerización de paso simple o paso múltiple. Si es preparado en un proceso de polimerización de paso múltiple, se prefiere llevar a cabo la polimerización en una secuencia de varios (por ejemplo por lo menos por lo menos dos o tres) reactores, es decir la denominada mezcla de reactor.

Si el polipropileno de la capa de sellado es preparado vía un proceso de varios pasos, dicho proceso puede comprender los siguientes pasos:

15 (i) preparación de una primera fracción de polímero de propileno, un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, que comprende unidades de comonomero derivadas de por lo menos una α -olefina C_{5-12} en un primer reactor PR1 de polimerización,

20 (ii) transferencia de la primera fracción de polímero de propileno obtenida en el primer reactor de polimerización a un segundo reactor PR2 de polimerización y preparación de una segunda fracción de polímero de propileno, mediante polimerización de propileno y por lo menos una α -olefina C_{5-12} en presencia de la primera fracción de polímero de propileno, obteniendo de ese modo una mezcla de reactor de la primera y segunda fracciones de polímero de propileno,

25 (iii) transferencia de la mezcla del reactor del paso (ii) a un tercer reactor PR3 de polimerización y preparación de una tercera fracción de polímero de propileno, mediante polimerización de propileno y etileno en presencia de la mezcla reactor del paso (ii), obteniendo de ese modo una mezcla de reacción de las primera, segunda y tercera fracciones de polímero de propileno.

Si está presente en el paso (i), la por lo menos una α -olefina C_{5-12} es preferiblemente la misma que en el paso (ii).

30 Preferiblemente, no se introduce alimentación separada de α -olefina C_{5-12} al tercer reactor PR3 de polimerización. Sin embargo, el tercer reactor PR3 de polimerización puede contener α -olefina C_{5-12} que no reaccionó del segundo reactor PR2 de polimerización.

Preferiblemente, la primera, segunda y tercera fracciones de polímero de propileno en los pasos (i), (ii) y (iii) corresponden a aquellas fracciones como ya se describió anteriormente, es decir fracciones P1, P2, y P3 de polímero de propileno.

35 Preferiblemente, la división entre la primera fracción de polímero de propileno de PR1 y la segunda fracción de polímero de propileno de PR2 es 70/30 a 30/70, más preferiblemente 60/40 a 40/60.

Preferiblemente, la división entre la mezcla de reactor del paso (ii) (es decir las fracciones de PR1 y PR2) y la tercera fracción de polímero de propileno de PR3 es 80/20 a 40/60, más preferiblemente 80/20 a 50/50.

40 Preferiblemente, el primer reactor PR1 de polimerización es un reactor de pasta líquida, tal como un reactor de bucle.

Las condiciones apropiadas para operar un reactor de pasta líquida, tal como un reactor de bucle y para ajustar y dar afinamiento final a las propiedades de polímero, son conocidas en general por la persona experta o pueden ser determinadas mediante experimentos de rutina. Como ejemplo de condiciones de operación en el reactor de pasta líquida, están las siguientes:

- 45
- temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 110 °C, más preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
 - presión dentro del intervalo de 20 bar a 80 bar, más preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,
 - puede agregarse hidrógeno para controlar la masa molar de una manera de por sí conocida.

Preferiblemente, el segundo y tercer reactores de polimerización son ambos un reactor de fase gaseosa.

Las condiciones apropiadas para operar un reactor de fase gaseosa y para ajustar y dar afinamiento final a las propiedades de polímero, son conocidas en general por la persona experta o pueden ser determinadas mediante experimentos de rutina. Como ejemplo de condiciones de operación en el reactor de fase gaseosa, están las siguientes:

- temperatura dentro del intervalo de 50 °C a 130 °C, más preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- presión dentro del intervalo de 5 bar a 50 bar, más preferiblemente de entre 15 bar a 40 bar,
- puede añadirse hidrógeno para controlar la masa molar, de una manera de por sí conocida.

Opcionalmente, se opera un reactor de prepolimerización, corriente arriba del primer reactor PR1 de polimerización.

- 10 Preferiblemente, se usa una composición de catalizador que comprende un catalizador de sitio individual, en por lo menos uno de los reactores PR1 a PR3 de polimerización. En una realización preferida, se usa el mismo catalizador de sitio individual, en todos los reactores PR1 a PR3 de polimerización.

Las composiciones de catalizador basadas en catalizadores de sitio individual, tales como compuestos de metalloceno, son en general conocidas la persona experta.

- 15 La composición de catalizador puede estar soportada sobre un material externo de soporte o vehículo tal como un óxido inorgánico (por ejemplo un soporte de sílice de volumen de poro y/o área superficial BET suficientemente altos).

De modo alternativo, puede preferirse usar una composición de catalizador que comprende partículas de catalizador sólido, que no contienen ningún material externo de soporte. Este tipo de composición de catalizador es descrita por ejemplo, en el documento WO 03/051934 y puede ser preparada mediante una tecnología de solidificación de emulsión.

- 20 En una realización preferida, la composición de catalizador es un sistema de catalizador sólido (SCS) que tiene un área superficial específica medida de acuerdo con ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g.

- 25 Preferiblemente el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene un área superficial específica inferior a 15 m²/g, todavía inferior a 10 m²/g y con máxima preferencia inferior a 5 m²/g, que es el límite más bajo de medición. El área superficial específica es medida de acuerdo con ASTM D 3663 (N₂).

- 30 Además, el sistema de catalizador sólido (SCS) tiene típicamente un promedio de tamaño de partícula no mayor a 500 µm, es decir preferiblemente en el intervalo de 2 a 500 µm, más preferiblemente 5 a 200 µm. En particular se prefiere que el promedio de tamaño de partícula sea inferior a 80 µm, todavía más preferiblemente por debajo de 70 µm. Un intervalo preferido para el promedio de tamaño de partícula es 5 a 70 µm, o incluso 10 a 60 µm.

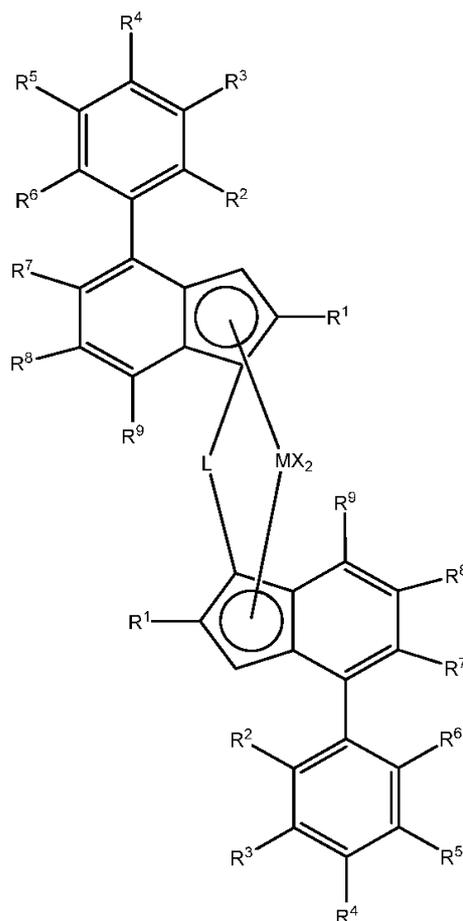
Como se estableció anteriormente, el metal (M) de transición es preferiblemente zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr).

- 35 El término "ligando σ" es entendido en toda la descripción de una manera conocida, es decir un grupo unido al metal vía un enlace sigma. Así, los ligandos "X" aniónicos pueden ser independientemente halógeno o ser seleccionados de entre el grupo que consiste en grupo R', OR', SiR'₃, OSiR'₃, OSO₂CF₃, OCOR', SR', NR'₂ o PR'₂, en el que R' es independientemente hidrógeno, C₁ a C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalqueno C₈ a C₂₀, en los cuales el grupo R' puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 14 a 16. En una realización preferidas los ligandos "X" aniónicos son idénticos y son halógeno, como Cl, o metilo o bencilo.

- 40 Un ligando aniónico monovalente preferido es halógeno, en particular cloro (Cl). El(los) ligando(s) sustituido(s) de tipo ciclopentadienilo pueden tener uno o más sustituyente(s) que son seleccionados de entre el grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, como cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₅ a C₂₀ en los que el residuo cicloalquilo está sustituido por alquilo C₁ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el fragmento del anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR'₃, -SR', -PR'₂ o -NR'₂, donde cada R' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₁ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, o arilo C₆ a C₂₀) o por ejemplo en caso de -NR'₂, los dos sustituyentes R' pueden formar un anillo, por ejemplo anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

Además "R" de la fórmula (I) es preferiblemente un puente de 1 a 4 átomos, en el que tales átomos son independientemente átomo(s) de carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) u oxígeno (O), en los que cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como hidrocarbilo C₁ a C₂₀, tri(alquil C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquil C₁ a C₂₀)siloxi y más preferiblemente "R" es un puente de un átomo como por ejemplo -SiR^m₂-, en el que cada R^m es independientemente alquilo C₁ a C₂₀, alqueno C₂ a C₂₀, alquino C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo o arilalquilo, o residuo de tri(alquilo C₁ a C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo, o los dos R^m puede ser parte de un sistema de anillo que incluye el átomo puente Si.

En una realización preferida el compuesto de metal de transición tiene la fórmula (II)



10 en la que

M es zirconio (Zr) o hafnio (Hf), preferiblemente zirconio (Zr),

X son ligandos con un enlace σ al metal "M", preferiblemente aquellos como se definió anteriormente para la fórmula (I),

preferiblemente cloro (Cl) o metilo (CH₃), prefiriéndose en especial el primero,

15 R¹ son iguales o diferentes uno de otro, preferiblemente iguales, y son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

20 preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro, preferiblemente iguales a, y son hidrocarbilo C₁ a C₁₀ lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro, preferiblemente iguales a, y son alquilo C₁ a C₆ lineal o ramificado,

25 R² a R⁶ son iguales o diferentes uno de otro y son seleccionados de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁-C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁-C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, y arilalquilo C₇-C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente son

iguales o diferentes uno de otro y son hidrocarbilo C₁ a C₁₀ lineal o ramificado, más preferiblemente son iguales o diferentes uno de otro y son alquilo C₁ a C₆ lineal o ramificado,

5 R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes uno de otro y seleccionados de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), SiR¹⁰₃, GeR¹⁰₃, OR¹⁰, SR¹⁰ y NR¹⁰₂, en los que

10 R¹⁰ es seleccionado de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, y arilalquilo C₇ a C₂₀, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

y/o

15 R⁷ y R⁸ son opcionalmente parte de un sistema de anillo de carbono C₄ a C₂₀ junto con los carbonos indenilo a los cuales están unidos, preferiblemente un anillo C₅, opcionalmente un átomo de carbono puede estar sustituido por un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno,

R⁹ son iguales o diferentes uno de otro y están seleccionados de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, OR¹⁰, y SR¹⁰, preferiblemente R⁹ son iguales o diferentes uno de otro y son H o CH₃,

20 en los que

R¹⁰ está definido como anteriormente,

L es un grupo bivalente que hace puente con los dos ligandos indenilo, siendo preferiblemente una unidad C₂R¹¹₄ o un SiR¹¹₂ o GeR¹¹₂,

en la que,

25 R¹¹ es seleccionado de entre el grupo que consiste en H, alquilo C₁ a C₂₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₂₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado insaturado, cicloalquilo C₃ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, alquilarilo C₇ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14 a 16 de la tabla periódica (IUPAC),

preferiblemente Si(CH₃)₂, SiCH₃C₆H₁₁, o SiPh₂, en el que C₆H₁₁ es ciclohexilo.

30 Preferiblemente el compuesto de metal de transición de la fórmula (II) es simétrico C₂ o pseudosimétrico C₂. respecto a la definición de simetría, se remite a Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, vol. 100, No. 4 1263 y las referencias citadas allí.

35 Preferiblemente los radicales R¹ son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁ a C₁₀ lineal saturado, alquilo C₁ a C₁₀ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₁₀ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₁₀ ramificado insaturado y arilalquilo C₇ a C₁₂. Incluso más preferiblemente, los radicales R¹ son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁ a C₆ lineal saturado, alquilo C₁ a C₆ lineal insaturado, alquilo C₁ a C₆ ramificado saturado, alquilo C₁ a C₆ ramificado insaturado y arilalquilo C₇ a C₁₀. Todavía más preferiblemente los radicales R¹ son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y son seleccionados de entre el grupo que consiste en hidrocarbilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, tal como por ejemplo metilo o etilo.

45 Preferiblemente los radicales R² a R⁶ son iguales o diferentes uno de otro y son alquilo C₁ a C₄ lineal saturado o alquilo C₁ a C₄ ramificado saturado. Incluso más preferiblemente los radicales R² a R⁶ son iguales o diferentes uno de otro, más preferiblemente iguales, y are son seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, isopropilo y tert-butilo.

Preferiblemente R⁷ y R⁸ son iguales o diferentes uno de otro y son seleccionados de hidrógeno y metilo, o son parte de un anillo 5-metileno incluyendo los carbonos de anillo indenilo al cual están unidos. En otra realización preferida, R⁷ es seleccionado de OCH₃ y OC₂H₅, y R⁸ es tert-butilo.

50 En una realización preferida el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-metil(ciclohexil)silanodil bis(2-metil-4-(4-tert-butilfenil)indenil)zirconio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)zirconio.

En otra realización preferida, el compuesto de metal de transición es dicloruro de rac-dimetilsilanodiil bis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-tert-butilindenil)zirconio.

- 5 Preferiblemente, el sistema de catalizador sólido (SCS) comprende un cocatalizador que comprende un elemento del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo cocatalizador comprende un compuesto de Al.

Ejemplos de tal cocatalizador son los compuestos de organo aluminio, tales como compuestos de aluminoxano.

Son cocatalizadores particularmente preferidos los aluminoxanos, en particular los alquil C₁ a C₁₀ aluminoxanos, más particularmente metilaluminoxanos (MAO).

- 10 Preferiblemente, el compuesto de organo-zirconio de la fórmula (I) y el cocatalizador (Co) de sistema de catalizador sólido (SCS) representan por lo menos 70 % en peso, más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 95 % en peso del sistema de catalizador sólido. Así, se aprecia que el sistema de catalizador sólido está caracterizado por el hecho de que es autosoportado, es decir no comprende ningún material de soporte catalíticamente inerte, como por ejemplo sílice, alúmina o MgCl₂ o material polimérico poroso, que de otro modo es usado comúnmente en sistemas catalizadores heterogéneos, es decir el catalizador no está soportado sobre soporte externo o material vehículo. Como una consecuencia de ello, el sistema de catalizador sólido (SCS) es autosoportado y tiene un área superficial más bien baja.

Mediante los siguientes ejemplos, la presente invención será descrita ahora en más detalle.

20 Ejemplos

I. Métodos de medición

Si no se indica de otro modo, los parámetros mencionados en el presente documento son medidos mediante los métodos delineados posteriormente.

1. Contenido de comonomero por espectroscopía RMN

- 25 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa, para determinar cuantitativamente la tacticidad, regio-regularidad y contenido de comonomero de los polímeros. Espectros RMN cuantitativos ¹³C{¹H} registrados en el estado fundido usando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 500, operando a 500.13 y 125.76 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una cabeza de sonda de giro en ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizada de ¹³C a 180°C, usando nitrógeno gaseoso para toda la neumática. Se empacaron aproximadamente 200 mg de material dentro de un rotor MAS de zirconia de diámetro exterior de 7 mm y se giró a 4 kHz. Este ajuste fue elegido primariamente por la elevada sensibilidad requerida para la identificación rápida y cuantificación exacta. Se empleó excitación estándar de pulso simple, usando el NOE en retardos cortos de reciclado y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT. Se adquirió un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

- 35 Se procesaron espectros cuantitativos ¹³C{¹H} RMN, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes de las integrales. Todos los desplazamientos químicos son referidos internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm. Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos y comonomero.

- 40 Se cuantificó la distribución de tacticidad a través de la integración de la región metilo entre 23.6-19.7 ppm haciendo corrección para cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés.

Específicamente, se hizo corrección a la influencia de regiodefectos y comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad, mediante sustracción de integrales de regiodefectos y de comonomeros representativos, de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

- 45 La isotacticidad fue determinada al nivel de tríada y se reportó como el porcentaje de secuencias de tríada isotáctica (mm) respecto a todas las secuencias de tríada:

$$[\text{mm}] \% = 100 * (\text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}))$$

donde mr representa la suma de las secuencias de tríada mr y rm reversibles.

La presencia de regiodefectos 2,1 eritro fue indicada por la presencia de los dos sitios metilo en 17.7 y 17.2 ppm y

confirmada por otros sitios característicos.

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos.

La cantidad de regiodefectos 2,1 eritro fue cuantificada usando el promedio de la integral de los dos sitios metilo característicos en 17.7 y 17.2 ppm:

$$5 \quad P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

Se cuantificó la cantidad de propeno primario inserto en 1,2 con base en la región metilo con corrección emprendida para sitios incluidos en esta región, no relacionados con inserción primaria y para sitios de inserción primaria excluidos de esta región:

$$P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

10 Se cuantificó la cantidad total de propeno como la suma de propeno primario inserto (1,2) y todos los otros regiodefectos presentes:

$$P_{total} = P_{12} + P_{21e}$$

El porcentaje molar de regiodefectos 2,1 eritro fue cuantificado respecto a todo el propeno:

$$[21e] \text{ mol\%} = 100 * (P_{21e} / P_{total})$$

15 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de alpha-olefina C₅₋₁₂. Se cuantificó la cantidad de alpha-olefina C₅₋₁₂ aislada incorporada en secuencias PPC₅₋₁₂PP, usando la integral de los correspondientes sitios que responden por el número de sitios de reporte por comonomero.

Se cuantificó la cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en secuencias de PPHPP, usando la integral de los sitios αB₄ en 44.1 ppm que responden por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$20 \quad H = I[\alpha B4] / 2$$

Sin observarse sitios indicativos de incorporación consecutiva, el contenido total de comonomero de 1-hexeno, fue calculado solamente sobre esta cantidad:

$$H_{total} = H$$

25 Se cuantificó la cantidad de 1-octeno aislado incorporado en secuencias de PPOPP, usando la integral de los sitios αB₆ a 44.0 ppm, que responden por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$O = I[\alpha B6] / 2$$

Sin observarse sitios indicativos de incorporación consecutiva, el contenido total de comonomero de 1-octeno fue calculado solamente sobre esta cantidad:

$$O_{total} = O$$

30 Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de etileno. Se cuantificó la cantidad de etileno aislado incorporado en secuencias PPEPP, usando la integral de los sitios Sαγ a 37.8 ppm, que responden por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$E = I[S\alpha\gamma] / 2$$

35 Se cuantificó la cantidad de etileno incorporado de manera consecutiva en secuencias PPEEPP, usando la integral del sitio Sβδ a 26.9 ppm, que responde por el número de sitios de reporte por comonomero:

$$EE = I S\beta\delta$$

40 Se cuantificaron sitios indicativos de incorporación de tipos adicionales de etileno, por ejemplo PPEPEPP y PPEEEPP, de señales características como EPE y EEE y que responden de un modo similar como secuencias PPEEPP. Se calculó el contenido total de comonomero de etileno, con base en la suma de etileno aislado, consecutivo y no incorporado de modo consecutivo:

$$E_{total} = E + EE + EPE + EEE$$

La fracción molar total de comonomero en el polímero fue calculada como:

$$f_E = (E_{total} / (E_{total} + P_{total} + C_{5-12; total}))$$

$$f_{C5-12} = (E_{total} / (E_{total} + P_{total} + C_{5-12; total}))$$

- 5 El porcentaje molar de incorporación de comonomero en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, de acuerdo con:

$$[C_{5-12}] \% \text{ en mol} = 100 * f_{C5-12}$$

$$[E] \% \text{ en mol} = 100 * f_E$$

El porcentaje en peso de incorporación de 1-hexeno y etileno en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, de acuerdo con:

$$[H] \% \text{ en peso} = 100 * (f_H * 84.16) / ((f_E * 28.05) + (f_H * 84.16) + ((1-(f_E+f_H)) * 42.08))$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * (f_E * 28.05) / ((f_E * 28.05) + (f_H * 84.16) + ((1-(f_E+f_H)) * 42.08))$$

- 10 El porcentaje en peso de incorporación de 1-octeno y etileno en el polímero fue calculado a partir de la fracción molar, de acuerdo con:

$$[O] \% \text{ en peso} = 100 * (f_O * 112.21) / ((f_E * 28.05) + (f_O * 112.21) + ((1-(f_E+f_O)) * 42.08))$$

$$[E] \% \text{ en peso} = 100 * (f_E * 28.05) / ((f_E * 28.05) + (f_O * 112.21) + ((1-(f_E+f_O)) * 42.08))$$

2. Cantidad de solubles en xileno (XS, % en peso)

La cantidad de solubles en xileno fue determinada 25 °C de acuerdo con ISO 16152; primera edición; 2005-07-01.

- 15 3. MFR (230°C, 2.16 kg)

La rata de flujo en fundido MFR (230°C, 2.16 kg) fue medida de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, 2.16 kg de carga).

4. Temperatura (T_m) de fusión y entalpía (ΔH_m) de fusión, temperatura (T_c) de cristalización y entalpía (ΔH_c) de cristalización:

- 20 Medidos por calorimetría de barrido diferencial (DSC) con Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC es corrida de acuerdo con ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una rata de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de +23 a +210°C. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización son determinados del paso de enfriamiento, mientras la temperatura de fusión y la entalpía de fusión son determinados del segundo paso de calentamiento. Las temperaturas de fusión y cristalización fueron tomadas como los picos de endotermas y exotermas.

- 25 5. Propiedades de impacto de la película

La fuerza pico, de formación en la fuerza pico, energía en la fuerza pico, deformación en la energía de penetración total y energía de penetración total/espesor de película fueron medidos a 23°C de acuerdo con ISO 7765-2. La prueba de punción instrumentada fue ejecutada con una velocidad de 4.4 m/s.

6. Resistencia al rasgado de la película

- 30 La resistencia relativa de rasgado en dirección de la máquina (MD) y en dirección transversal (TD) fueron medidas de acuerdo con ISO 6383-2.

7. Temperatura (SIT) de inicio de sellado:

ES 2 672 304 T3

El método determina el intervalo de temperatura de sellado (intervalo de sellado) de películas de polímero. El intervalo de temperatura de sellado es el intervalo de temperatura en el cual las películas pueden ser selladas de acuerdo con las condiciones dadas posteriormente.

5 El límite inferior (temperatura (SIT) de inicio de sellado con calor) es la temperatura de sellado a la cual se alcanza una fuerza de sellado de > 1 N. El límite superior (temperatura (SET) de final del sellado) es alcanzado cuando las películas se adhieren al dispositivo de sellado.

El intervalo de sellado es determinado en un equipo de prueba de DTC Hot tack modelo 52-F/201 con una película de tres capas (una capa base y dos capas de sellado a cada lado de la capa base; espesor de capa base: 25 µm; espesor de cada capa de sellado: 12.5 µm) con los siguientes parámetros adicionales:

10 Ancho del espécimen: 25 mm

Presión de sellado: 0.66 N/mm²

Tiempo de sellado: 1 seg

Tiempo de enfriamiento: 30 seg

15 (Tiempo de enfriamiento: tiempo entre el sellado y la prueba (medición de la fuerza de sellado). Las películas son enfriadas hasta temperatura ambiente por 30 seg.)

Velocidad de pelado: 42 mm/seg

Temperatura inicial: 80 °C

Temperatura final: 150 °C

20 La película de varias capas es doblada o traslapada sobre sí misma y se sella entonces un área de la película traslapada a cada temperatura de barra de sellado, y en cada paso se determina la fortaleza del sellado (fuerza).

8. La viscosidad intrínseca es medida de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre 1999 (en decaleno a 135 °C).

9. Cálculo del contenido de comonomero, solubles en xileno XS y MFR (2.16 kg, 230°C) de las fracciones P2 y P3 individuales de polímero de propileno, respectivamente

Cálculo del contenido de comonomero de la fracción P2 de polímero de propileno:

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

en la que

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P1 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

30 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P2 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

C(P1) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la fracción P1 de polímero de propileno,

C(P1+P2) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

C(P2) es el contenido calculado de comonomero [en % en peso] de la fracción P2 de polímero de propileno.

35 Cálculo de la cantidad de solubles en xileno XS de la fracción P2 de polímero de propileno:

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

en la que

w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P1 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

40 w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P2 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones

P1 y P2 de polímero de propileno,

XS(P1) es la cantidad de solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción P1 de polímero de propileno,

XS(P1+P2) es la cantidad de solubles en xileno XS [en % en peso] de la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

- 5 XS(P2) es la cantidad calculada de solubles en xileno XS [en % en peso] de la fracción P2 de polímero de propileno.

Cálculo de la rata de flujo en fundido MFR2 (230 °C) de la fracción P2 de polímero de propileno:

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

en la que

- 10 w(P1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P1 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

w(P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P2 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

MFR(P1) es la rata de flujo en fundido MFR2 (230 °C) [en g/10min] de la fracción P1 de polímero de propileno,

- 15 MFR(P1+P2) es la rata de flujo en fundido MFR2 (230 °C) [en g/10min] de la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

MFR(P2) es la rata calculada de flujo en fundido MFR2 (230 °C) [en g/10min] de la fracción P2 de polímero de propileno.

Cálculo de contenido de comonomero de la fracción P3 de polímero de propileno:

20
$$\frac{C(P1 + P2 + P3) - w(P1 + P2) \times C(P1 + P2)}{w(P3)} = C(P3) \quad (IV)$$

en la que

w(P1+P2) es la fracción en peso [en % en peso] de la cantidad de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1, P2 y P3 de polímero de propileno,

- 25 w(P3) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción P3 de polímero de propileno en la mezcla de fracciones P1, P2 y P3 de polímero de propileno,

C(P1+P2) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la mezcla de fracciones P1 y P2 de polímero de propileno,

C(P1+P2+P3) es el contenido de comonomero [en % en peso] de la mezcla de fracciones P1, P2 y P3 de polímero de propileno,

- 30 C(P3) es el contenido calculado de comonomero [en % en peso] de la fracción P3 de polímero de propileno.

II. Preparación de las muestras de película de varias capas

- 35 Se prepararon películas sopladas de tres capas en una línea de película soplada de tres capas, vía coextrusión. Las temperaturas de fusión de las capas de sellado (SL) fueron 195 °C a 205 °C. La temperatura de fusión de la capa base estuvo en el intervalo de 210 °C a 220 °C. El rendimiento de los espesores fue en total 80 kg/h. La temperatura del dado fue 195 °C, la rata de soplado 1:3 y la distancia de línea de congelación fue 460 mm. La secuencia de capas fue como sigue:

Capa de sellado - capa base - capa de sellado

Las capas de sellado eran idénticas.

El espesor de capa ha sido determinado mediante Microscopía de Barrido de Electrones.

- 40 En todas las muestras preparadas, es decir los ejemplos IE1 a IE4 de la invención y ejemplos CE1 a CE6 de comparación, la capa base tenía un espesor de 25 µm y fue hecha del copolímero de polipropileno comercial

ES 2 672 304 T3

aleatorio RB707CF de Borealis AG que tenía una rata de flujo en fundido MFR2 (230°C) de 1.5 g/10min y una temperatura T_m de fusión de 145 °C.

5 En el ejemplo CE1 de comparación, cada capa de sellado fue hecha del terpolímero comercial TD210BF de propileno-etileno-1-buteno de Borealis AG que tenía una rata de flujo en fundido MFR2 (230°C) de 6 g/10min y una temperatura T_m de fusión de 131 °C.

En el ejemplo CE2 de comparación, cada capa de sellado fue hecha del copolímero RB709CF comercial aleatorio de etileno-propileno de Borealis AG que tenía una rata de flujo en fundido MFR2 (230°C) de 1.5 g/10min y una temperatura T_m de fusión de 140 °C.

10 En los ejemplos IE1 a IE4 de la invención y ejemplos CE3 a CE6 de comparación, los polipropilenos de las capas de sellado fueron preparados usando un catalizador de metaloceno como se describe en el ejemplo 10 de WO 2010/052263A1.

En la tabla 1 se resumen las condiciones de reacción usadas para preparar IE1 a IE4 y CE3 a CE6:

Tabla 1

	Ejemplo	CE3	CE4	CE5	CE6	IE1	IE2	IE3	IE4
Bucle	Temperatura de reactor (°C)	70	70	70	70	70	75	70	75
	MFR2 (g/10 min)	4.3	4.6	4.0	3.4	3.3	4.0	4.3	4.0
	Contenido de C6 (% en peso)	0	0	1.2	1.1	1.6	0	1.7	0
	Bucle de división/ (bucle + GPR1) %	34	39	45	47	46	47	49	49
	División respecto a la mezcla final de reactor (%)	34	39	45	47	30	23	38	29
GPR1	Temperatura de reactor (°C)	85	85	85	85	85	85	85	85
	MFR2 (g/10 min)	13	10.0	8.4	8.2	9.8	5.4	9.7	7.1
	Contenido de C6, total (% en peso)	3.9	3.7	4.9	4.3	4.8	5.0	5.3	5.0
	Contenido calculado de C6 en fracción de GPR (% en peso)	5.9	6.0	7.9	7.1	7.5	9.4	8.7	9.8
	GPR1 de división/ (bucle + GPR1)	66	61	55	53	54	53	51	51
	División respecto a la mezcla final de reactor (%)	66	61	55	53	36	27	39	31
GPR2	Temperatura de reactor (°C)					80	80	80	80
	Relación C2/C3 de alimentación de GPR2 (kg/kg)					0.3	0.3	0.3	0.2
	% de división					34	50	23	40

En la tabla 2 se resumen las propiedades de los materiales de polipropileno que forman la capa de sellado en IE1-4 y CE3-6:

Tabla 2

Ej.	CE3	CE4	CE5	CE6	IE1	IE2	IE3	IE4
C6 (% en peso - RMN)	3.9	3.7	4.9	4.3	3.3	2.6	4.2	3.1
C2 (% en peso - RMN)	-	-	-	-	3.4	4.1	2.1	2.5
C6 (% molar - RMN)	2.0	1.9	2.5	2.2	1.7	1.5	2.2	1.6
C2 (% molar - calc.)	-	-	-	-	5.0	6.0	3.2	3.7
Comonomero total (% molar)	2.0	1.9	2.5	2.2	6.7	7.5	5.4	5.3

(Cont.)								
Ej.	CE3	CE4	CE5	CE6	IE1	IE2	IE3	IE4
C6 in XS (% en peso - RMN)					0.2	1.1	1.4	1.4
C2 in XS (% en peso - RMN)					10.1	8.2	9.1	6.1
XS (wt%)	2.4	1.9	2.3	5.5	34.1	50	22.9	40.4
VISCOSIDAD INTRÍNSECA de XS (dL/g)					0.98	1.10	0.96	1.24
Tm (°C)	148	149	141	141	134.5	149	133.8	148.5
Tc (°C)	111	101	97	100	95.3	98	96.5	98.5

En la tabla 3 se resumen las propiedades de las muestras de película de varias capas.

Tabla 3

Ej.	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	IE1	IE2	IE3	IE4
Propiedades de sellado										
TEMPERATURA DE INICIO DE SELLADO (°C)	111	116	113	114	107	111	101	88	102	103
TEMPERATURA DE FINAL DE SELLADO (°C)	124	122	120	128	110	120	122	120	116	112
Propiedades de impacto										
Fuerza pico (N)	49.3	55.5	55.4	52.5	56.6	54.9	54.4	54.5	54.8	59.1
Deformación en la fuerza pico (mm)	4.8	5.9	5.6	4.6	6	5.1	6.5	7.6	6.5	6.2
Deformación en la energía de penetración total (mm)	5	15	6.6	5	9.8	6.2	16.5	17.1	16.4	15.4
Energía en la fuerza pico (J)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Energía de penetración total/espesor de película (J/mm)	2	7.5	3.2	2.4	5.3	3.3	9.7	12.2	10.1	8.7
Propiedades de resistencia al rasgado										
Resistencia relativa al rasgado TD (N/mm)	8.36	10.89	8.5	8.24	8.96	8.88	13.04	30.48	12.17	9.96
Resistencia relativa al rasgado MD (N/mm)	2.93	3.2	4.2	3.67	4.71	4.35	5.95	5.92	4.95	4.85

- 5 Como puede verse a partir de la tabla 3, las películas de varias capas de acuerdo con la presente invención tienen una temperatura inicial de sellado menor, así como propiedades de impacto y resistencia al rasgado mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Una película de polímero de varias capas, que comprende una capa de sellado y una capa base,

en la que la capa de sellado comprende un polipropileno, y

en la que el polipropileno de la capa de sellado SL-PP

5 - comprende unidades de comonomero derivadas de etileno en una cantidad de 0.5 % en peso a 25 % en peso, y de por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 0.5 % molar a 4.0 % molar,

- tiene una cantidad de solubles en xileno XS de por lo menos 20 % en peso, según se determina a 25 °C de acuerdo con ISO 16152, primera edición; 2005-07-01, y los solubles en xileno tienen una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno de 4 % en peso a 50 % en peso,

10 - cumple con la siguiente relación:

$$[C_2(XS) \times XS/100] / C_2(\text{total}) \geq 0.90$$

en la que

C₂(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

15 XS es la cantidad en % en peso de solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

C₂(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivadas de etileno en el polipropileno de la capa de sellado,

y

- cumple con la siguiente relación:

20
$$[C_{5-12}(XS) \times XS/100] / C_{5-12}(\text{total}) \leq 0.30$$

en la que

C₅₋₁₂(XS) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivado de alpha-olefina C₅₋₁₂ en los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

XS es la cantidad en % en peso de solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado,

25 C₅₋₁₂(total) es la cantidad en % en peso de las unidades de comonomero derivado de alpha-olefina C₅₋₁₂ en el polipropileno de la capa de sellado.

2. La película de polímero de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ es seleccionada de 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier mezcla de ellos.

3. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

30 en la que los solubles en xileno del polipropileno de la capa de sellado contienen una cantidad de unidades de comonomero, que se derivan de la por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂, de 0.01 % molar a 2.0 % molar, más preferiblemente de 0.05 % molar a 1.0 % molar.

4. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

35 en la que la cantidad total de unidades de comonomero, más preferiblemente de las unidades de comonomero derivadas de etileno y por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂, en el polipropileno de la capa de sellado es de 1.7 % molar a 33 % molar, más preferiblemente de 2.5 % molar a 14 % molar.

5. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

en la que el polipropileno de la capa de sellado es una mezcla, preferiblemente una mezcla de reactor, que comprende las siguientes fracciones P1, P2 y P3 de polímero de propileno:

40 (P1) un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que comprende unidades de comonomero derivadas de por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de menos de 1.0 % molar,

(P2) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonómero derivadas de por lo menos una alpha-olefina C₅₋₁₂ en una cantidad de 2.0 % molar a 7.0 % molar, y

(P3) un copolímero de propileno que comprende unidades de comonómero derivadas de etileno en una cantidad de 4 % en peso a 50 % en peso.

5 6. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que tiene una temperatura SIT inicial de sellado de 110°C o menos, más preferiblemente 105°C o menos, donde la SIT es medida con el método detallado en la descripción.

10 7. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la capa base comprende un polivinil alcohol, un poli(met)acrilato, una poliamida, un poli(etilen tereftalato), una poliolefina, o cualquier mezcla de ellos.

8. La película de polímero de varias capas de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la capa base comprende un polipropileno.

15 9. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la capa base tiene un espesor en el intervalo de 5 a 120 µm, y/o la capa de sellado tiene un espesor en el intervalo de 3 a 40 µm; la relación del espesor de la capa de sellado al espesor de la capa base está preferiblemente en el intervalo de 1/10 a 9/10.

10. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la película de polímero de varias capas comprende, preferiblemente consiste en, tres capas, es decir una capa base, una capa de sellado y

20 (a) una capa exterior que es una poliolefina,

o

(b) una capa adicional de sellado,

o

(c) una capa metálica,

25 en la que la película de polímero de varias capas tiene la siguiente secuencia de capas:

(a1) capa de sellado - capa base - capa exterior,

o

(b1) capa de sellado - capa base - capa de sellado,

o

30 (c1) capa de sellado - capa base - capa metálica.

11. La película de polímero de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que es una película fundida, una película soplada, una película orientada biaxialmente, o una combinación de ellas.