

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 355**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016 PCT/EP2016/067141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021136**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16763450 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3331940**

54 Título: **Composición que comprende terpolímeros de propileno-etileno-1-buteno**

30 Prioridad:

**06.08.2015 EP 15180032**

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

**15.11.2019**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)  
Via Pontaccio 10  
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MASSARI, PAOLA;  
PIEMONTESI, FABRIZIO;  
VITALE, GIANNI;  
CATHELIN, CAROLINE;  
MORINI, GIAMPIERO;  
CAVALIERI, CLAUDIO;  
CIARAFONI, MARCO y  
PANTALEONI, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 731 355 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 que comprende terpolímeros de propileno-etileno-1-buteno.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición que comprende un copolímero de propileno/etileno y terpolímeros de propileno/etileno/1-buteno adecuada para proporcionar películas, en particular películas orientadas biaxialmente que tienen excelentes propiedades en términos de bajo contenido de solubles en xileno, temperatura de fusión y temperatura inicial de sellado (SIT) y propiedades organolépticas.

**Antecedentes de la invención**

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

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

La Patente de los Estados Unidos No. US 6.221.984 divulga copolímeros de propileno con etileno aleatorios y al menos una alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> y un proceso para preparar dichos copolímeros aleatorios, que pueden usarse en películas, fibras o moldes. En particular, los terpolímeros obtenidos mediante el proceso divulgado en la presente memoria descriptiva son particularmente adecuados para películas de envases de alimentos debido a sus bajas proporciones de partículas de polímero soluble en xileno (Ejemplos 1-3). Por otro lado, cuando se aumenta la fracción soluble en xileno, la temperatura inicial de sellado de una película y sus propiedades ópticas resultan insatisfactorias.

El documento WO 2009/019169 se refiere a un terpolímero de propileno/etileno/1-buteno preparado en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas. Dicho terpolímero tiene, entre otras características, la relación entre la cantidad de etileno (%p) y cantidad de 1-buteno (%p) en el rango de 0,1 a 0,8 y una fracción soluble en xileno a 25°C superior a 9%p.

El documento WO2013/174778 se refiere a un terpolímero de propileno, etileno, 1-buteno que contiene de 0,5%p a 2,2%p de unidades derivadas de etileno y de 6,0%p a 20,0%p de unidades derivadas de 1-buteno, en donde en particular la fracción soluble en xileno a 25°C es inferior a 15,0%p, siendo el valor mínimo 5,0. También en este caso el equilibrio entre la fracción soluble en xileno y SIT puede mejorarse adicionalmente.

**Compendio de la invención**

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que una composición que comprende un copolímero de propileno/etileno y terpolímeros de propileno/etileno/1-buteno obtenidos por catalizadores heterogéneos particulares que tienen características particulares pueden usarse de manera ventajosa para obtener películas, en particular películas estiradas biaxialmente (BOPP) que tienen baja temperatura inicial de sellado, mejor transparencia y bajo contenido de solubles en xileno.

La composición de poliolefina de la presente divulgación comprende:

A) de 19%p a 50%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 1,5%p a 6,0%p

B) de 50%p a 81%p de un terpolímero de propileno etileno 1-buteno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía entre 1,5%p y 6,0%p y un contenido de unidades derivadas de 1-buteno de entre 4,8%p y 12,4%p;

siendo la suma de la cantidad de componente A) y B) 100;

estando la composición caracterizada por las siguientes características:

- distribución de peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, mayor que 4,0;

- la curva de deformación y recuperación medida en la fusión del polímero a 200°C medida de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterización muestra un valor máximo entre 600 y 1200 segundos inferior a  $53 \times 10^{-4}$  1/Pa.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 representa la curva de deformación y recuperación en la fusión del polímero a 200°C medida de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterización de los ejemplos 1 y 2 y ejemplo comparativo 1.

10 **Descripción detallada de la invención**

Una composición de poliolefina que comprende:

15 A) de 19%p a 50%p, preferiblemente de 25%p a 42%p, más preferiblemente de 31%p a 38%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 1,5%p a 6,0%p, preferiblemente de 2,6%p a 5,2%p, más preferiblemente de 3,1%p a 4,3%p;

20 B) de 50%p a 81%p, preferiblemente de 58%p a 75%p, más preferiblemente de 62%p a 69%p de un terpolímero de propileno etileno 1-buteno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 1,5%p a 6,0%p, preferiblemente de 1,9%p a 4,8%p, más preferiblemente de 2,1%p a 3,7%p, y contenido de unidades derivadas de 1-buteno de entre 4,8%p y 12,4%p, preferiblemente de 5,1%p a 10,3%p, más preferiblemente de 6,8%p a 9,5%p;

siendo la suma de la cantidad de componente A) y B) 100;

25 estando la composición caracterizada por las siguientes características:

- distribución de peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, superior a 4,0, preferiblemente superior a 4,5; más preferiblemente superior a 4,7;

30 - la curva de deformación y recuperación medida en la fusión del polímero a 200°C medida de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterización muestra un valor máximo entre 600 y 1200 segundos inferior a  $53 \times 10^{-5}$  1/Pa, más preferiblemente inferior a  $45 \times 10^{-5}$  1/Pa.

35 Preferiblemente en la composición de poliolefina el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 1,5%p a 6,0%p, preferiblemente varía de 2,1%p a 5,2%p, más preferiblemente varía de 2,5%p a 4,3%p, incluso más preferiblemente varía de 2,8%p a 3,9%p.

40 Preferiblemente en la composición de poliolefina el contenido de unidades derivadas de 1-buteno varía de 3,2%p a 9,8%p, preferiblemente varía de 3,6%p a 8,2%p, más preferiblemente varía de 4,8%p a 7,9%p, incluso más preferiblemente varía de 5,8%p a 7,4%p.

45 El terpolímero de propileno etileno 1-buteno se define por contener solamente comonómeros de propileno, etileno y 1-buteno y el copolímero de propileno etileno se define por contener solamente propileno y etileno como comonómero.

Preferiblemente, la velocidad de flujo en estado fundido (MFR 230°C 2,16kg) mencionada en la composición de poliolefina como un grado de reactor (es decir, copolímeros que no han sido sometidos a reducción de viscosidad química o física) varía de 0,9 a 25 g/10min, preferiblemente de 3,0 a 20,0g/10min, incluso más preferiblemente de 4,0 a 18,0 g/10 min.

50 La composición de poliolefina es adecuada particularmente para la producción de películas, en particular películas orientadas biaxialmente (BOPP). La película BOPP obtenida con la composición de poliolefina tiene una baja temperatura inicial de sellado (SIT) junto con bajo contenido de solubles en xileno medidos a 0/25°C.

55 En particular la composición de poliolefina tiene preferiblemente:

- el contenido de la fracción soluble en xileno a 0/25°C (XS) comprendido entre 1,2%p y 15,1%p;

- la temperatura inicial de sellado (SIT) comprendida entre 90°C y 110°C.

60 Preferiblemente en la composición de poliolefina la fracción soluble en xileno a 25°C y la temperatura inicial de sellado (SIT) cumplen con la siguiente relación

$$SIT < 114 - (XS \times 1,3)$$

65 en donde:

## ES 2 731 355 T3

XS = % en peso de la fracción soluble en xileno a 0/25°C determinada de acuerdo con el método proporcionado en la sección de caracterización;

5 SIT = °C es la temperatura inicial de sellado (SIT) determinada de acuerdo con el método proporcionado en la sección de caracterización.

Preferiblemente la relación es la siguiente:

10  $SIT < 113 - (XS \times 1,3)$

En particular, la diferencia entre el punto de fusión y la SIT es superior a 25°C, preferiblemente superior a 26°C.

15 La composición de poliolefina divulgada en la presente puede prepararse por un proceso que comprende polimerizar propileno con etileno en una primera etapa y luego propileno con etileno y 1-buteno, en una segunda etapa en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

20 (i) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Cl y un compuesto donador de electrones caracterizado por el hecho de que contiene de 0,1 a 50%p de Bi con respecto al peso total de dicho componente catalizador sólido;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

25 (iii) un compuesto donador de electrones (donador externo).

Preferiblemente, en el componente catalizador el contenido de Bi varía de 0,5 a 40% más preferiblemente de 1 a 35, especialmente de 2 a 25%p y en una realización muy particular de 2 a 20%p.

30 Las partículas del componente sólido tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio que varía de 5 a 150 µm, preferiblemente de 20 a 100 µm y más preferiblemente de 30 a 90 µm. Con partículas que poseen una morfología básicamente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o inferior a 1,5 y, preferiblemente, inferior a 1,3.

35 En general la cantidad de Mg preferiblemente varía de 8 a 30% más preferiblemente de 10 a 25%p.

En general, la cantidad de Ti varía de 0,5 a 5% y más preferiblemente de 0,7 a 3%p.

40 Los compuestos donadores de electrones internos preferidos se seleccionan de ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos tales como ésteres de ácidos benzoico y ftálico. Ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, etil-benzoato y p-etoxi etil-benzoato.

45 La relación molar de Mg/Ti es preferiblemente igual o superior a 13, preferiblemente en el rango de 14-40 y más preferiblemente de 15 a 40. Por consiguiente, la relación molar de Mg/donador es preferiblemente superior a 16 más preferiblemente superior a 17 y a menudo en el rango de 18 a 50.

50 Los átomos de Bi preferiblemente derivan de uno o más compuestos de Bi que no tienen enlaces Bi-carbono. En particular los compuestos de Bi pueden seleccionarse de haluros de Bi, carbonato de Bi, acetato de Bi, nitrato de Bi, óxido de Bi, sulfato de Bi, sulfuro de Bi. Se prefieren los compuestos en los cuales Bi tiene la valencia 3<sup>+</sup>. Entre los haluros de Bi, se prefieren tricloruro de Bi y tribromuro de Bi. El compuesto de Bi más preferido es BiCl<sub>3</sub>.

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo de acuerdo con varios métodos.

55 De acuerdo con un método el componente catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)<sub>q-y</sub>X<sub>y</sub>, donde q es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente TiCl<sub>4</sub>, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula MgCl<sub>2</sub>•pROH, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse de manera adecuada en forma esférica al mezclar alcohol y cloruro de magnesio, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, el aducto se mezcla con un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto creando así una emulsión que se aplaca rápidamente causando la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmica (80-130°C) con el fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en TiCl<sub>4</sub> frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas.

El tratamiento con  $TiCl_4$  puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones puede agregarse en las relaciones deseadas durante el tratamiento con  $TiCl_4$ .

Varias maneras están disponibles para agregar uno o más compuestos de Bi en la preparación catalizadora. De acuerdo con la opción preferida, los compuestos de Bi se incorporan directamente en el aducto  $MgCl_2 \cdot pROH$  durante su preparación. En particular, el compuesto de Bi puede agregarse en la etapa inicial de preparación de aducto al mezclarlo junto con  $MgCl_2$  y el alcohol. De manera alternativa, puede agregarse al aducto fundido antes del paso de emulsificación. La cantidad de Bi introducida varía de 0,1 a 1 mol por mol de Mg en el aducto. Los compuestos de Bi preferidos a ser incorporados directamente en el aducto de  $MgCl_2 \cdot pROH$  son haluros de Bi y en particular es  $BiCl_3$ . El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente de entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$ , posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente. La relación Al/Ti es mayor que 1 y en general está comprendida entre 50 y 2000.

Compuestos donadores de electrones externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

Una clase preferida de compuestos donadores externos es la de los compuestos de silicio de la fórmula  $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$ , donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a+b+c) es 4;  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$ , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de  $R_6$  y  $R_7$  se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y  $R_8$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ , en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donador de D), diisopropildimetoxisilano (2-etilpiperidinil)-t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3,  $R_7$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y  $R_8$  es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

El compuesto donador de electrones (iii) se usa en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y más preferiblemente de 3 a 100.

La composición de poliolefina de la presente divulgación puede obtenerse al mezclar el componente A) y B) siendo dichos componentes obtenidos por un proceso de polimerización conocido en la técnica tal como en fase gaseosa operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente, polimerización de suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización en masa usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. La composición de poliolefina de la presente divulgación también puede obtenerse con un proceso de polimerización en dos o más etapas en las cuales el componente A) se obtiene en las primeras etapas y luego el componente B) se obtiene en las segundas etapas en presencia del componente A). Cada etapa puede estar en fase gaseosa, operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente, fase de suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburo inerte o polimerización en masa usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción.

La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 8 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 5 MPa. El hidrógeno se usa típicamente como un regulador del peso molecular.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención y no pretenden limitarla de ninguna manera.

## Ejemplos

Caracterizaciones

Determinación de Mg, Ti

La determinación del contenido de Mg y Ti en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un "Espectrómetro I.C.P de ARL Accuris". La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 ÷ 0,3 gramos de catalizador y 2 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. Después de la adición de algunas gotas de la solución de KI, el crisol se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para su combustión completa. El residuo se recoge con una solución 5% v/v  $HNO_3$  y luego

## Determinación de Bi

5 La determinación del contenido de Bi en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un "espectrómetro I.C.P de ARL Accuris". La muestra se preparó al pesar analíticamente en un matraz volumétrico de 200 cm<sup>3</sup> 0,1±0,3 gramos de catalizador. Después de la adición lenta de aproximadamente 10 mililitros de solución de HNO<sub>3</sub> 65% v/v y aproximadamente 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada, la muestra se somete a digestión durante 4±6 horas. Luego el matraz volumétrico se diluye hasta la marca con agua desionizada. La solución resultante se analiza directamente a través de ICP en la siguiente longitud de onda: Bismuto, 223,06 nm.

## Determinación del contenido de donador interno

15 La determinación del contenido de donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en acetona, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de partida.Bv

## Determinación de la fracción soluble en xileno 0/25°C

20 2,5 g de polímero y 250 mL de o-xileno se introducen en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua luego en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido así obtenido se filtra en papel de rápida filtración y 100 ml del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia

25 (complementaria a 100), el X.I. %.

## Distribución de peso molecular (Mw/Mn)

35 Los pesos moleculares y distribución de peso molecular se midieron a 150°C usando un instrumento Waters Alliance GPCV/2000 equipado con cuatro columnas de lecho mixto PLgel Olexis que tienen un tamaño de partícula de 13 µm. Las dimensiones de las columnas fueron 300 x 7,8 mm. La fase móvil utilizada fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB) destilado al vacío y la tasa de flujo se mantuvo a 1,0 ml/min. La solución de muestra se preparó al calentar la muestra en agitación a 150°C en TCB durante una a dos horas. La concentración fue 1 mg/ml. Para prevenir la degradación, se agregaron 0,1 g/l de 2,6-di-*tert*-butil-*p*-cresol. Se inyectaron 300 µl (valor nominal) de solución en el conjunto de columnas. Se obtuvo una curva de calibración usando muestras estándar de 10 poliestireno (kit EasiCal de Agilent) con pesos moleculares en el rango de 580 a 7.500.000. Se asumió que los valores de *K* de la relación Mark-Houwink fueron:

45  $K = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$  y  $a = 0,706$  para los estándares de poliestireno,

$K = 1,90 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$  y  $a = 0,725$  para las muestras experimentales,

50 Se utilizó un ajuste polinomial de tercer orden para interpolar los datos experimentales y obtener la curva de calibración. La adquisición y procesamiento de datos se realizó utilizando Empowers 3 Chromatography Data Software de Waters con opción GPC.

## Velocidad de flujo en estado fundido (MIL)

55 La tasa de flujo de fusión MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

## Determinación del contenido de comonomeros:

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

tiempo de purga: 30 segundos mínimo

tiempo de recolección: 3 minutos mínimo

65 apodización: Happ-Genzel

resolución: 2 cm<sup>-1</sup>.

Preparación de la muestra:

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

10 La temperatura de prensado es 180±10°C (356°F) y aproximadamente 10 kg/cm<sup>2</sup> (142,2 PSI) de presión durante aproximadamente un minuto. Liberar la presión y retirar la muestra de la prensa y enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente.

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

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

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

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

30 Con el fin de calcular el contenido de etileno y 1-buteno se necesitan líneas rectas de calibración para el etileno y 1-buteno obtenidos usando muestras de una cantidad conocida de etileno y 1-buteno:

Calibración de etileno:

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

Calibración de 1-buteno

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

Se registra el espectro de la muestra desconocida y después se calculan (At), (AC2) y (DC4) de la muestra desconocida. El contenido de etileno (fracción % de molar C2m) de la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$45 \quad \%C2m = \frac{1}{G_{C2}} \cdot \frac{Ac2}{At}$$

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

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

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

$$50 \quad C3m = 100 - \%C4m - \%C2m$$

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

## ES 2 731 355 T3

$$\%C2p = 100 \cdot \frac{28 \cdot C2m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

$$\%C4p = 100 \cdot \frac{56 \cdot C4m}{(56 \cdot C4m + 42 \cdot C3m + 28 \cdot C2m)}$$

El contenido de comonomero de los componentes A) y B) se ha medido usando las fórmulas:

5 
$$C_{2tot} = X_A C_{2A} + X_B C_{2B} \text{ y } C_{4tot} = X_B C_{4B}$$

En donde

C2 es las unidades derivadas de etileno %p del componente A, B o contenido de etileno total;

10 C4 es las unidades derivadas de 1-buteno %p del comonomero B o contenido de 1-buteno total

X<sub>A</sub> es la cantidad de componente A%p/100

15 X<sub>B</sub> es la cantidad de componente B%p/100

Temperatura de fusión a través de calorimetría de barrido diferencial (DSC)

20 Los puntos de fusión de los polímeros (T<sub>m</sub>) se midieron mediante calorimetría de barrido diferencial (D.S.C.) en un calorímetro Perkin Elmer DSC-1, calibrado previamente contra los puntos de fusión de indio y de acuerdo con ISO 11357-1, 2009 y 11357-3, 2011, a 20°C/min. El peso de las muestras en cada crisol de DSC se mantuvo a 6,0 ± 0,5 mg.

25 Con el fin de obtener el punto de fusión, la muestra pesada se selló en cápsulas de aluminio y se calentó hasta alcanzar 200°C a 20°C/minuto. La muestra se mantuvo a 200°C durante 2 minutos para permitir una fusión completa de todos los cristalitos, luego se enfrió hasta alcanzar 5°C a 20°C/minuto. Después de reposar 2 minutos a 5°C, la muestra se calentó una segunda vez hasta alcanzar 200°C a 20°C/min. En esta segunda pasada de calentamiento, la temperatura pico (T<sub>p,m</sub>) se tomó como la temperatura de fusión.

30 Determinación de la opacidad

Se han usado especímenes de película con un espesor de 50 µm de aproximadamente 5x5 cm preparados mediante extrusión de cada composición de prueba en un extrusor Collin de tornillo único (relación de longitud/diámetro del tornillo 1:25) a una velocidad de estiraje de película de 7 m/min y una temperatura de fusión de 210-250°C. El valor de opacidad se mide usando una unidad fotométrica Gardner conectada a un medidor de opacidad tipo UX-10 o un instrumento equivalente que tiene una fuente de luz G.E. 1209 con filtro "C". Se usan muestras de referencia de opacidad conocida para calibrar el instrumento.

35 Temperatura inicial de sellado (SIT)

40 Preparación de los especímenes de película

Algunas películas con un espesor de 50 µm se preparan mediante extrusión de cada composición de prueba en un extrusor Collin de tornillo único (relación de longitud/diámetro del tornillo 1:25) a una velocidad de estiraje de película de 7 m/min y una temperatura de fusión de 210-250°C. Cada película resultante se superpone sobre una película de 1000 µm de espesor de un homopolímero de propileno que tiene una fracción insoluble en xileno de 97%p y un MFR L de 2 g/10 min. Las películas superpuestas se unen entre sí en una prensa Carver a 200°C bajo una carga de 9000 kg, que se mantiene durante 5 minutos. Los laminados resultantes se estiran longitudinalmente y transversalmente, es decir biaxialmente, por un factor 6 con un extensor de película TM Long a 150°C, obteniendo así una película de 20 µm de espesor (homopolímero de 18 µm + prueba de 2 µm). Se cortan especímenes de 2x5 cm de las películas.

50 Determinación de la SIT.

55 Para cada prueba se superponen dos de los especímenes anteriores en alineación, siendo las capas adyacentes capas de la composición de prueba particular. Los especímenes superpuestos se sellan a lo largo de uno de los lados de 2 cm con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es 5 segundos a una presión de 0,1 N/mm<sup>2</sup>. La temperatura de sellado se aumenta de 1°C para cada sello, comenzando desde aproximadamente 30°C menos que la temperatura de fusión de la composición de prueba. Las muestras selladas se dejan enfriar y luego sus extremos no sellados se unen a una máquina Instron donde se evalúan a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

La SIT es la temperatura inicial de sellado a la cual el sello no se quiebra cuando se aplica una carga de al menos 2 Newtons en dichas condiciones de prueba.

5 Prueba de deformación y recuperación

Las curvas de deformación y recuperación se han medido al usar un reómetro Physica MCR301 que tiene una geometría de placa de cono de 25 mm de radio y un ángulo de cono de medición de 1,992° grados con la placa de cono en la parte superior. La temperatura de las pruebas es de 200°C.

10

Determinación del tiempo de deformación.

La viscosidad compleja se determinó en una prueba de barrido de frecuencia de 100 rad/s a 0,01 rad/s a una deformación constante de 5% y el valor de frecuencia de 0,01 rad/s se eligió para calcular el tiempo de deformación (no se ajusta tiempo en el perfil).

15

El tiempo de deformación se ha calculado entonces usando la siguiente fórmula:

$$\text{Tiempo de deformación} = \text{viscosidad compleja a } 0,01 \text{ rad/s} / 100; \quad [1]$$

20

En donde 100 es el estrés aplicado en Pascal.

Determinación del tiempo de recuperación

25 El tiempo de recuperación se ha calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Tiempo de recuperación} = \text{Tiempo de deformación} * 7 \quad [2]$$

30

Prueba de deformación y recuperación

a) deformación

la deformación se ha medido una vez por segundo para un máximo de segundos de acuerdo con el tiempo de deformación calculado en [1]. El estrés de corte aplicado es 100 Pa;

35

b) recuperación

la recuperación se ha medido una vez por segundo para un máximo de segundos de acuerdo con el tiempo de recuperación calculado en [2]. El estrés de corte aplicado es 0 Pa; al final de la prueba el software calcula la curva s con respecto a Pa

40

Ejemplos de polimerización 1 y 2

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

45

El aducto de  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$  microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo Comparativo 5 de WO98/44009, con la diferencia de que se ha agregado  $\text{BiCl}_3$  en una forma en polvo y en la cantidad de 3 mol% con respecto al magnesio antes de la alimentación del aceite. El aducto contiene 11,2%p de Mg.

50

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido

200 L de  $\text{TiCl}_4$  se introdujeron a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un reactor con camisa de 300 L, equipado con un agitador mecánico, condensador y termocupla. Después del enfriamiento hasta alcanzar 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente diisobutilftalato y 8 kg del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). La cantidad de donador interno cargado era tal de modo de cumplir con una relación molar de Mg/donador de 8. La temperatura se aumentó hasta alcanzar 100°C y se mantuvo durante 1 hora. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó  $\text{TiCl}_4$  nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1/2 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 120°C. El tratamiento con  $\text{TiCl}_4$  a 120°C se repitió entonces nuevamente con el mismo procedimiento que antes pero el tiempo de tratamiento disminuyó a 15 minutos. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces en un gradiente de temperatura descendente hasta alcanzar 60°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío.

55

65

Tratamiento de prepolimerización

Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente se ha puesto en contacto con trietilaluminio (TEAL) y dicitlopentildimetoxisilano (DCPMS, donador de D) en una relación indicada en la tabla 1. Luego, la mezcla resultante se somete a prepolimerización al mantenerla en suspensión en propileno líquido a 20°C durante aproximadamente 5 minutos antes de introducirla en el reactor de polimerización.

Polimerización

En un primer reactor de polimerización de fase gaseosa un copolímero de propileno etileno se produce al alimentar en un flujo continuo y constante el sistema catalizador prepolimerizado, hidrógeno (cuando se usa como un regulador del peso molecular) propileno y etileno en el estado gaseoso.

El polímero producido en el primer reactor se descarga en un flujo continuo y, después de haberse purgado de los monómeros sin reaccionar, se introduce en un flujo continuo, en un segundo reactor de polimerización de fase gaseosa, junto con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno (cuando se usa), 1-buteno, etileno y propileno en el estado gaseoso.

Las partículas de polímero que salen del segundo reactor se someten a un tratamiento de vapor para eliminar los monómeros reactivos y sustancias volátiles y luego se secan.

Las condiciones de polimerización principales se indican en la Tabla 1. Las características de los polímeros se han indicado en la tabla 2.

Tabla 1

		ej 1	ej 2
alimentación de catalizador	g/h	10	10
Relación de peso de TEAL/componente catalizador sólido	g/g	4,2	3,9
Relación de peso TEAL/donador de D	g/g	3,9	4,3
Primer reactor de fase gaseosa			
Temperatura de polimerización	°C	70	70
Presión	barg	18,0	18,1
H2/C3	mol/mol	0,065	0,032
<b>C2/C2+C3</b>	mol/mol	<b>0,040</b>	<b>0,096</b>
primer reactor dividido (cantidad A)	%p	34	35
Segundo reactor de fase gaseosa			
Temperatura de polimerización	°C	70	75
Presión	barg	16,0	16,0
MFR*	g/10min	5,2	6,7
H2/C3	mol/mol	0,163	0,072
<b>C2/C2+C3</b>	mol/mol	<b>0,042</b>	<b>0,065</b>
<b>C4/C4+C3</b>	mol/mol	<b>0,130</b>	<b>0,138</b>
segundo reactor dividido (cantidad B)	%p	66	65
C2=etileno; C3=propileno; C4=1-buteno; H2=hidrógeno *MFR total del componente A)+componente B)			

Tabla 2

		ej 1	ej 2	ej comp 1
componente dividido A)	%p	34	35	35
contenido C2% del componente A	%p	3,3	3,5	3,3
MFR (total)	g/10 min	5,2	6,7	5,5
contenido C2% (total)	%p	3,4	3,0	3,2
contenido C4% (total)	%p	6,1	5,7	5,9
Soluble en xileno 0°/25°	%p	9,7	6,3	8,7
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		5,0	5,2	6,0
T <sub>m</sub>	°C	130,4	131,1	130,5
SIT	°C	98	104	105
Opacidad	%	0,12	0,10	0,20
valor de deformación y recuperación máx entre 600 y 1200 s	1/Pa	35 10 <sup>-5</sup>	50 10 <sup>-5</sup>	78 10 <sup>-5</sup>
114-(XSx1,3)		101	106	103
C2=etileno; C3=propileno; C4=1-buteno;				

5

El ejemplo comparativo 1 es un producto comercial comercializado por Lyondellbasell que tiene la característica informada en la tabla 2 y que es producido al usar un catalizador igual al de los ejemplos 1 y 2 pero que no contiene bismuto.

10

A partir de la tabla 2 resulta claramente que el terpolímero de la invención muestra un mejor equilibrio entre los solubles de xileno y SIT que tiene un valor muy bajo de curva de deformación y recuperación.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de poliolefina que comprende:
- A) de 19%p a 50%p de un copolímero de propileno etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 1,5%p a 6,0%p
- 10 B) de 50%p a 81%p de un terpolímero de propileno etileno 1-buteno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 1,5%p a 6,0%p y un contenido de unidades derivadas de 1-buteno de entre 4,8%p y 12,4%p; siendo la suma de la cantidad de componente A) y B) 100;
- 15 estando la composición caracterizada por las siguientes características:
- distribución de peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, mayor que 4,0;
  - la curva de deformación y recuperación medida en la fusión del polímero a 200°C medida de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterización muestra un valor máximo entre 600 y 1200 segundos inferior a  $53 \times 10^{-5}$  1/Pa.
- 20 2. La composición de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el componente A) varía de 25%p a 42%p y el componente B) varía de 58%p a 75%p
- 25 3. La composición de poliolefina de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el contenido de unidades derivadas de etileno en el componente A) varía de 2,6%p a 5,2%p.
- 30 4. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde el contenido de las unidades derivadas de etileno en el componente B) varía de 1,9%p a 4,8%p y el contenido de unidades derivadas de 1-buteno varía de 5,1%p a 10,3%p:
- 35 5. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 la curva de deformación y recuperación en la fusión del polímero a 200°C muestra un valor máximo entre 600 y 1200 segundos inferior a  $51 \times 10^{-5}$  1/Pa.
- 40 6. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde la Velocidad de flujo en estado fundido (MFR 230°C 2,16kg) varía de 0,9 a 25 g/10min.
- 45 7. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 1,5%p a 6,0%p.
8. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el contenido de unidades derivadas de 1-buteno varía de 3,2%p a 9,8%p.
- 50 9. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en donde la fracción soluble en xileno a 25°C y la temperatura inicial de sellado (SIT) cumple con la siguiente relación
- $$\text{SIT} < 114 - (\text{XS} \times 1,3)$$
- en donde:
- XS = % en peso de la fracción soluble en xileno a 25°C; y SIT = °C es la temperatura inicial de sellado (SIT).
- 55 10. Una película que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9
11. Una película orientada biaxialmente (BOPP) que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9

Curvas de deformación y recuperación a 200°C

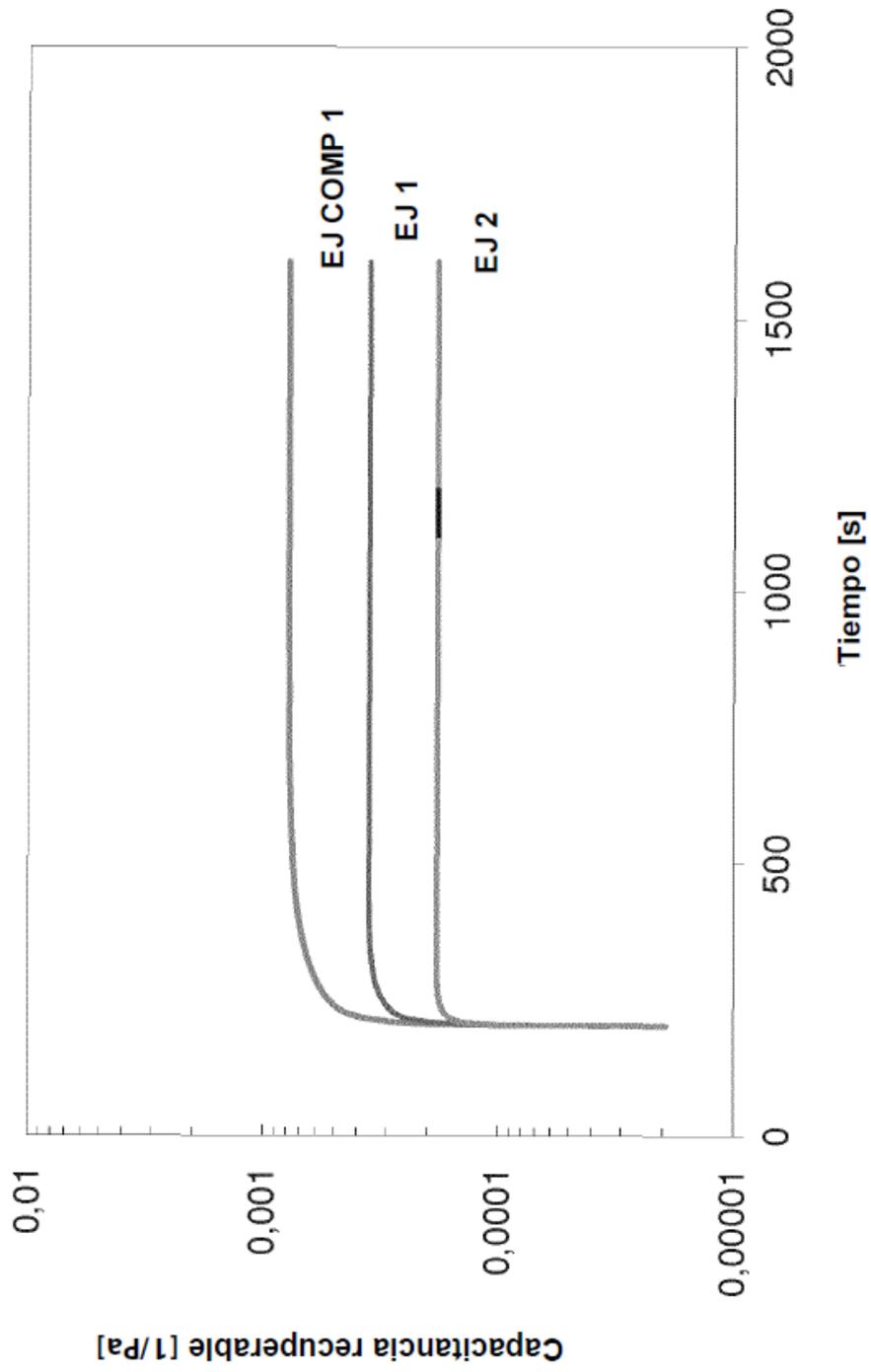


Fig 1