

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 357**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
B32B 7/04 (2009.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016 PCT/EP2016/067144**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021138**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16766855 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3331703**

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

30 Prioridad:

06.08.2015 EP 15180040

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:

**FELISATI, ANDREA;
FERRARO, ANGELO;
MASSARI, PAOLA;
CIARAFONI, MARCO;
CAVALIERI, CLAUDIO y
PANTALEONI, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 731 357 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 divulgación se refiere a una composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno etileno y un terpolímero de propileno etileno 1-buteno adecuada para proporcionar películas, en particular películas orientadas biaxialmente, que tienen propiedades mejoradas en términos de tensión superficial después del tratamiento corona.

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 C₄-C₁₀ y un proceso para preparar dichos copolímeros aleatorios, que pueden usarse en películas, fibras o moldes. En particular, los terpolímeros obtenidos mediante el proceso divulgado en la presente 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 y las propiedades ópticas resultan insatisfactorias. El documento WO2009/019169 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.

También se conoce en la técnica que las películas de poliolefina se caracterizan por mala humectabilidad, mala imprimibilidad y mala adhesión a otros materiales. Estas propiedades están asociadas con la baja tensión superficial de los polímeros en base a poliolefina y su alta resistencia a muchos productos químicos y disolventes. Típicamente, la tensión superficial de películas de propileno yace en el rango de 27 a 30 mN/m.

Para aumentar la tensión superficial para proporcionar la película receptiva a metalización, recubrimientos, tintes de impresión, laminación y similares o combinaciones de los mismos, varios tratamientos de la superficie son conocidos en la técnica, incluyendo descarga corona, llama, plasma, tratamiento químico o tratamiento por medio de una llama polarizada.

Lo que todos estos procedimientos tienen en común es que, mediante exposición a especies reactivas generadas, la superficie de polímero se modifica parcialmente o temporalmente con grupos polares, haciendo de este modo la superficie más fácilmente imprimible.

Compendio de la invención

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que una composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno etileno y un terpolímero de propileno etileno 1-buteno pueden usarse de manera ventajosa para obtener películas, en particular películas orientadas biaxialmente (BOPP) que tienen tensión superficial más alta después del tratamiento corona.

Por lo tanto, la presente divulgación se refiere a 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;

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 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;

teniendo la composición las siguientes características:

- una relación de C2%p/C4%p de entre 0,22 y 3,0; donde C2%p es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y C4%p es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

- una fracción soluble en xileno a 25°C comprendida entre 2%p y 15%p;

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

- una capacitancia recuperable, medida a 200°C de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterizaciones, que tiene un valor máximo entre 800 y 1200 segundos inferior a $65 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$.

Breve descripción de los dibujos

En la Figura 1 se muestra la capacitancia de recuperación con respecto al tiempo medido a 200°C de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterizaciones del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 2.

Descripción detallada de la invención

Una composición de poliolefina que comprende:

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;

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 y 6,0%p, preferiblemente de 1,9%p a 4,8%p, más preferiblemente de 2,1%p a 3,7%p, y un contenido de unidades derivadas de 1-buteno de entre 4,8%p y 12,4%p, preferiblemente de 5,1%p a 10,5%p, más preferiblemente de 6,8%p a 10,0%p;

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

teniendo la composición las siguientes características:

- una relación de C2%p/C4%p de entre 0,22 y 3,0, preferiblemente de entre 0,30 y 2,3, más preferiblemente de 0,35 a 1,3, donde C2%p es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y C4%p es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;

- una fracción soluble en xileno a 25°C comprendida entre 2 y 15%p, preferiblemente entre 5 y 13%p, más preferiblemente entre 7 y 11,5%p;

- una distribución de peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, superior a 4,0; preferiblemente por debajo de 10,0;

- una capacitancia recuperable, medida a 200°C de acuerdo con el procedimiento indicado en la sección de caracterizaciones, que tiene un valor máximo entre 800 y 1200 segundos inferior a $65 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$.

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 0,5 a 75 g/10 min, preferiblemente de 1,0 a 25,0 g/10 min, más preferiblemente de 3,0 a 20,0 g/10 min, incluso más preferiblemente de 4,0 a 18,0 g/10 min.

En particular, la composición de poliolefina tiene preferiblemente una temperatura de fusión inferior a 140°C, más preferiblemente inferior a 136,8°C.

Preferiblemente, la composición de poliolefina tiene una temperatura inicial de sellado (SIT) comprendida entre 90 y 109°C.

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

5 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 tensión superficial más alta después del tratamiento corona.

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

(i) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Cl y un compuesto donador de electrones (donador interno);

15 (ii) un compuesto de alquilaluminio y

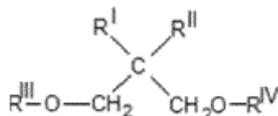
(iii) un compuesto donador de electrones (donador externo).

20 Las partículas del componente sólido tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio que varía entre 5 μm y 150 μm , preferiblemente de 20 μm a 100 μm y más preferiblemente de 30 μm 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, preferentemente, inferior a 1,3.

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

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

Los compuestos donadores de electrones internos son 1,3-diéteres de la fórmula:



30 en donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈ o arilo C₇-C₁₈; R^{III} y R^{IV} son iguales o diferentes y son radicales alquilo C₁-C₄; o son los 1,3-diéteres en los cuales el átomo de carbono en la posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica compuesta por 5, 6 o 7 átomos de carbono o por 5-n o 6-n' átomos de carbono, y respectivamente n átomos de nitrógeno y n' heteroátomos seleccionados del grupo que
35 consiste en N, O, S y Si, donde n es 1 o 2 y n' es 1, 2 o 3, conteniendo dicha estructura dos o tres insaturaciones (estructura ciclopoliénica), y opcionalmente siendo condensada con otras estructuras cíclicas, o sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados; radicales cicloalquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y halógenos, o siendo condensada con otras estructuras cíclicas y sustituida por uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente que también pueden estar ligados a las estructuras
40 cíclicas condensadas; conteniendo uno o más de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas opcionalmente uno o más heteroátomos como sustituyentes para los átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

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

45 Ejemplos representativos de dichos diéteres son 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.

50 La relación molar 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 Mg/donador es preferiblemente superior a 16 más preferiblemente superior a 17 y a menudo en el rango de 18 a 50.

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)_{q-y}X_y, donde q es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente TiCl₄, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula MgCl₂•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
60 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 TiCl₄ 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 TiCl₄ puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones interno puede ser agregado en las relaciones deseadas durante el tratamiento con TiCl₄.

El compuesto de alquilaluminio (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 AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃, 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 (R₆)_a(R₇)_bSi(OR₈)_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; R₆, R₇ y R₈ 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 R₆ y R₇ se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R₈ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, 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, R₇ es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R₈ 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.

El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, una polimerización en 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. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

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. La composición de poliolefina de la presente divulgación también puede contener los aditivos que se usan comúnmente para la fabricación de películas, tales como antioxidantes, estabilizadores del proceso, agentes de deslizamiento, agentes antiestática, agentes contra la formación de bloques.

La composición de poliolefina puede usarse para preparar películas monocapa o multicapa de acuerdo con procesos y técnicas bien conocidos.

En particular, pueden usarse procesos de extrusión.

En los procesos de extrusión el material de polímero a usarse se funde en un extrusor y se extruye a través de un corte de troquel angosto. Posteriormente desde la salida del troquel, el material puede enfriarse, calentarse y opcionalmente orientarse de varias maneras o en combinación.

Ejemplos de dichos procesos son fundido, soplado, recubrimiento por extrusión, procesos de película orientada uniaxialmente, orientada biaxialmente simultánea y orientada biaxialmente secuencial.

Ejemplos específicos de dichos procesos son la película soplada y los procesos BOPP.

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

5

Ejemplos

Caracterizaciones

10 Determinación de la fracción soluble en xileno

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 y en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido obtenido así se filtra en papel de rápida filtración y 100 ml del líquido filtrado se vierte 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 residuo se pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble en xileno.

20

Distribución de peso molecular MWD (Mw/Mn)

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 de 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 Da. Se asumió que los valores de *K* de la relación Mark-Houwink fueron:

25

30

35

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

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

40

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 (MFR)

La velocidad de flujo en estado fundido MFR de la composición de polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

45

Determinación del contenido de comonomeros

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:

50

- tiempo de purga: 30 segundos mínimo

55

- tiempo de recolección: 3 minutos mínimo

- apodización: Happ-Genzel

- resolución: 2 cm⁻¹.

60

Preparación de la muestra:

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).

5 La temperatura de prensado es de $180 \pm 10^\circ\text{C}$ (356°F) y la presión de aproximadamente 10 kg/cm^2 (142,2 PSI). Después de aproximadamente 1 minuto la presión se libera y la muestra se retira de la prensa y se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente.

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

15 - Área (At) de la combinación de las bandas de absorción entre 4482 y 3950 cm^{-1} , utilizadas para la normalización espectrométrica del espesor de la película.

- AC2 es el área de la banda de absorción entre 750 - 700 cm^{-1} después de dos sustracciones espectroscópicas consecutivas apropiadas de un espectro de polipropileno no aditivado isotáctico y después de un espectro de referencia de un copolímero aleatorio de 1-buteno-propileno en el rango de 800 - 690 cm^{-1} .

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

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

30 Calibración de 1-buteno:

Se obtiene una línea recta de calibración GC4 al representar gráficamente $DC4/At$ con respecto al porcentaje molar de 1-buteno (%C4m). La pendiente de GC4 se calcula a partir de una regresión lineal.

35 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:

$$\%C2m = \frac{1}{G_{c2}} \cdot \frac{Ac2}{At}$$

El contenido de 1-buteno (fracción % de 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:

40
$$C3m = 100 - \%C4m - \%C2m$$

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

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

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

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

La temperatura de fusión de los polímeros (Tm) se midió mediante calorimetría de barrido diferencial (D.S.C.) en un calorímetro Perkin Elmer DSC-1, calibrado previamente contra al punto de fusión de indio y de acuerdo con ISO 11357-1, 2009 y 11357-3, 2011, a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. El peso de las muestras en cada crisol de DSC se mantuvo a $6,0 \pm 0,5 \text{ mg}$.

50

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

Determinación de opacidad

Se ha usado un espécimen de película con un espesor de 50 µm de aproximadamente 5x5 cm preparada 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.

Determinación de la tensión superficial

La determinación de la tensión superficial se mide de acuerdo con ASTM D2578-09.

Temperatura inicial de sellado (SIT)

Preparación de los especímenes de película:

La composición de poliolefina de la divulgación se ha usado para producir una película multicapa A/B/C en donde la capa A es el polímero del Ejemplo 1, la capa B es un homopolímero de propileno MOPLen HP522H comercializado por Lyondellbasell y la capa C es el polímero del Ejemplo Comparativo 2. Los parámetros de procesamiento se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

		Espesor de la capa	Temperatura de fusión	Velocidad de la línea
		µm	°C	m/min
Capa A	Sellado interno posterior	1	244	36
Capa B	Núcleo	28	263	
Capa C	Capa externa	1	259	

La película multicapa se ha estirado con una relación 5,1:1.

A modo de comparación también se produjo una película multicapa C/B/C, en donde la capa C es el polímero del Ejemplo Comparativo 2 y la capa B es un homopolímero de propileno MOPLen HP522H comercializado por Lyondellbasell. Los parámetros de procesamiento se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

		Espesor de la capa	Temperatura de fusión	Velocidad de la línea
		µm	°C	m/min
Capa C	Sellado interno posterior	1	259	36
Capa B	Núcleo	28	263	
Capa C	Capa externa	1	259	

Determinación de la SIT:

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/mm². 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 ajustan 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 Newton en dichas condiciones de prueba.

Determinación de la capacitancia de recuperación

La capacitancia de recuperación se ha determinado con las mediciones de deformidad y recuperación 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.
Determinación del tiempo de deformación

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

10
$$\text{Tiempo de deformación} = \text{viscosidad compleja a } 0,01 \text{ rad/s} / 100; [1]$$

en donde 100 es el estrés aplicado en Pascal.

Determinación del tiempo de recuperación

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

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

20 Prueba de deformación y recuperación

a) deformación

25 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;

b) recuperación

30 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 capacitancia recuperable, medida en Pa-1, con respecto al tiempo, medido en segundos.

35 Ejemplo 1

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

40 El aducto $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoidal se ha preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 de la solicitud de patente europea 728769.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido

45 El componente catalizador sólido se ha preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 de la solicitud de patente europea 728769.

Tratamiento de prepolimerización

50 Antes de introducir el componente catalizador sólido descrito anteriormente en los reactores de polimerización, se ha puesto en contacto con trietilaluminio (TEAL) y dicitopentildimetoxisilano (DCPMS, donador de D) en una relación indicada en la Tabla 2.

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 primer reactor de polimerización.

55 Polimerización

60 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 estado gaseoso.

65 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 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.

5 Las condiciones de polimerización principales se indican en la Tabla 3. Las características de los polímeros se han indicado en la Tabla 4.

Tabla 3

		Ejemplo 1
alimentación de catalizador	g/h	10
relación de peso de TEAL/componente catalizador sólido	g/g	4,0
Relación de peso de TEAL/DCPMS	g/g	4,0
primer reactor de fase gaseosa		
Temperatura de polimerización	°C	70
primer reactor de fase gaseosa		
Presión	barg	18,0
Tiempo de residencia	mín	53
C2	% p	3,2
H2/C3	mol/mol	0,007
C2/(C2+C3)	mol/mol	0,032
primer reactor dividido (cantidad A)	% p	35
segundo reactor de fase gaseosa		
Temperatura de polimerización	°C	75
Presión	barg	16,0
Tiempo de residencia	mín	52
H2/C3	mol/mol	0,022
C2/C2+C3	mol/mol	0,041
C4/C4+C3	mol/mol	0,18
segundo reactor dividido (cantidad B)	% p	65
C2=etileno; C3=propileno; C4=1-buteno; H2=hidrógeno		

10 El Ejemplo Comparativo 2 es un producto comercial comercializado por Lyondellbasell que tiene las características indicadas en la Tabla 4 y que es producido con un catalizador con diisobutilftalato en lugar de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno como donador interno.

15 Las curvas de capacitancia de recuperación del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 se indican en la Figura 1. El valor máximo de las dos curvas entre 800 y 1200 segundos se indica en la Tabla 4.

Tabla 4

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2
MFR	g/10 min	5,9	5,3
contenido de C2 (IR) en A	%p	3,2	3,3
Primer reactor dividido (cantidad A)	%p	35	35
contenido de C2 (IR) total	%p	3,2	3,3
contenido de C4 (IR) total	%p	6,6	5,9
C2/C4		0,48	0,56
Soluble en xileno 0°/25°	%p	9,5	8,7
Tm	°C	132,4	130,5
Mw/Mn		>4	>4
SIT	°C	105	105
Opacidad	%	0,17	0,20
Capacitancia recuperable máxima entre 800 y 1200 s	1/Pa	56x10 ⁻⁵	78x10 ⁻⁵

La muestra de las películas obtenidas se ha sometido a un tratamiento corona y luego se ha medido la tensión superficial en diferentes tiempos. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

20

Tabla 4

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2
Tensión superficial después del tratamiento corona	mN/m		
Después de 9 días		45	44
Después de 14 días		45	44
Después de 21 días		45	42
Después de 27 días		44	42
Después de 56 días		43	40

5 De la Tabla 4 se desprende claramente que la composición de poliolefina de la divulgación muestra una tensión superficial más alta con respecto al Ejemplo comparativo 2.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina que comprende:
- 5 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 de 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;
- 10 siendo la suma de la cantidad de componente A) y B) 100; teniendo la composición las siguientes características:
- la relación de C2%p/C4%p está comprendida entre 0,22 y 3,0; donde C2%p es el porcentaje en peso de unidades derivadas de etileno y C4%p es el porcentaje en peso de unidades derivadas de 1-buteno;
- 15 - el contenido de la fracción soluble en xileno a 25°C está comprendido entre 2 y 15%p;
- una distribución de peso molecular (MWD), expresada en términos de Mw/Mn, mayor que 4,0;
- 20 - capacitancia recuperable a 200°C que tiene un valor máximo entre 800 y 1200 segundos inferior a $65 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$.
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.
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 10,5%p.
- 30 5. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde la capacitancia recuperable a 200°C tiene un valor máximo entre 800 y 1200 segundos inferior a $60 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$.
- 35 6. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde el contenido de unidades derivadas de etileno varía de 2,5%p a 3,9%p.
7. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el contenido de unidades derivadas de 1-buteno varía de 5,3%p a 6,9%p.
- 40 8. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en donde la temperatura de fusión es inferior a 136,8°C.
9. La composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en donde la temperatura inicial de sellado (SIT) está comprendida entre 90 y 109°C.
- 45 10. Una película que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 11. Una película orientada biaxialmente (BOPP) que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

FIG 1

