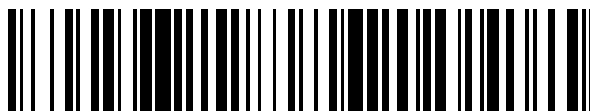


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 352**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014 E 14197550 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3031853**

54 Título: **Películas de polipropileno con capacidad de impresión mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2019

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
**DEFOER, JOHAN;
DE WEVER, WILLEM y
CROONEN, SARA**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 735 352 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

Películas de polipropileno con capacidad de impresión mejorada

5 La solicitud de patente desvela una mezcla de polímero-plastómero que comprende plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 y artículos finales hechos de los mismos, que muestran capacidad de impresión mejorada, comportamiento de retención de dinas mejorado y relación de retención de dinas mejorada con el tiempo.

10 Se desvela además un proceso de cómo proporcionar composiciones y artículos finales que tienen comportamiento de retención de dinas mejorado.

Información previa

15 Las películas hechas de copolímeros al azar de polipropileno son muy comunes dentro de la industria de los polímeros y se usan en aplicaciones que requieren propiedades ópticas superiores tales como brillo, transparencia, suavidad superficial, planaridad y buena resistencia al desgarro.

20 Se usan ampliamente para numerosas aplicaciones películas hechas mediante extrusión de películas sopladas o de películas coladas, por ejemplo, en el envasado de alimentos y textiles, envoltorio de flores, como protectores de páginas de álbumes de fotos, como sustratos de recubrimiento en procesos de recubrimiento por extrusión o laminadas a otros materiales en la formación de películas más complejas.

25 Se conocen dichas películas por su buena transparencia, claridad o brillo y fácil procesabilidad. Se pueden producir en líneas de extrusión de alta velocidad, incluso con bajos espesores.

30 Aunque las propiedades mecánicas, químicas y de procesamiento hacen que el polipropileno sea el material de elección en una amplia variedad de aplicaciones, su inactividad química y baja energía superficial plantean problemas en aplicaciones que requieren impresión, recubrimiento, unión o adhesión con otros sustratos. Para estas aplicaciones es, por tanto, necesario someter el polipropileno a un tratamiento de modificación superficial que aumente la energía superficial.

La energía superficial de un polímero es importante para humedecer y/o poner en contacto un artículo final con tintas, pegamento o recubrimientos. Cuanto más alta sea la energía superficial, mejor será la humectación.

35 Idealmente, la energía superficial del polímero es superior a la tensión superficial de, por ejemplo, la tinta usada para la impresión para conseguir una buena unión entre la tinta, el recubrimiento o el pegamento con la superficie respectiva.

40 En las aplicaciones de impresión, se necesita aumentar la energía superficial desde aproximadamente 30 dinas/cm de artículos de polímero no tratado hasta aproximadamente 38 dinas/cm para ser imprimible con tintas basadas en disolvente y hasta aproximadamente 45 dinas/cm para ser imprimible con tintas basadas en agua.

45 El aumentar la energía superficial del polipropileno es especialmente difícil, ya que la energía requerida para aumentar la energía superficial es muy superior a para otros polímeros.

50 Los métodos adecuados para aumentar la energía superficial del polipropileno incluyen tratamiento químico, tratamiento con llama y tratamiento corona. En el tratamiento con llama, se trata la superficie del polipropileno con una llama de gas oxidante. En el tratamiento corona, se trata la superficie del polipropileno con aire que se ha ionizado eléctricamente. Todos los métodos tienen en común que se generan centros oxidados, que facilitan la adhesión de las tintas, etc.

55 Con el tiempo, disminuirá el nivel de dinas obtenido. En el plazo de una semana desde el tratamiento del polipropileno puede ocurrir una disminución de 3 dinas/cm. Posteriormente, el polipropileno tratado puede requerir un tratamiento de "refresco" antes de la transformación posterior. Esto requiere una etapa de manipulación adicional y esfuerzo adicional para la industria del embalaje.

60 Por tanto, es una necesidad permanente de la industria del embalaje que la energía superficial después del tratamiento superficial siga estando en un nivel elevado el mayor tiempo posible, para proporcionar más flexibilidad dentro de los procesos de producción e impresión para lograr calidad de impresión satisfactoria.

Descripción del estado de la técnica:

65 El documento de patente WO2001077224 se refiere a mejoras en y referentes a la preparación de polímeros basados en polipropileno, en particular a la preparación de polímeros de polipropileno que tienen excelente resistencia al impacto, así como alta resistencia a la fractura blanca.

Se propone la inclusión de plastómeros mediante un proceso de mezcla para reducir la fractura blanca. Los

polímeros producidos por el proceso según la invención presentan buenas propiedades de impacto, potenciada resistencia a la fractura blanca y buenas propiedades ópticas (turbidez) en el espécimen moldeado por inyección. Sin embargo, la patente no dice nada con respecto a la modificación superficial y capacidad de impresión.

5 El documento de patente EP1270651 se refiere a una película de polímero que comprende un copolímero al azar de propileno, siendo el comonomero etileno o una alfa-olefina, en particular etileno, que tiene al menos cuatro átomos de carbono y un contenido de comonomero total de 4,5 a 12 % en moles.

10 Una película de polímero según la invención muestra buenas propiedades ópticas tales como alta transparencia, baja turbidez y alto brillo, además de buenas propiedades de sellado, alta esponjosidad y buenas propiedades de deslizamiento. Sin embargo, la patente tampoco dice nada con respecto a la modificación superficial y la capacidad de impresión.

15 El documento de patente WO-2014048546-A1 trata de objetos basados en polipropileno que tienen una elevada energía superficial. Se propone usar antioxidantes basados en fósforo como, por ejemplo, Irgafos PEP-Q para mantener un nivel de dinas de 37 dinas/cm después de 20 días.

20 El documento de patente WO-2008155404-A1 trata de polipropileno con respuesta mejorada a tratamientos que aumentan la energía superficial y propone polietileno catalizado por metaloceno que se va a usar como aditivo. La densidad del polietileno catalizado por metaloceno es al menos 0,920 g/cm³ o más alta. La solicitud, sin embargo, no contiene ningún ejemplo que muestre el efecto alegado.

El documento de patente WO2011080128A1 describe un proceso para la producción de una película de poliolefina tratada con corona en donde se requiere un agente antiestático que tiene un peso molecular superior a 500.

25 El documento de patente WO2013045930A1 describe un proceso de producción de una película imprimible, en donde en una primera localización la película se somete a un tratamiento de descargas de barrera dieléctrica en atmósfera modificada (MADBD). Los inventores admiten claramente que la energía superficial de la película disminuye con el tiempo después del tratamiento MADBD. Por tanto, la película se somete a tratamiento corona en una segunda localización.

30 Se conoce bien en la industria de las películas que los aditivos que migran a la superficie pueden cambiar las propiedades superficiales del artículo respectivo y pueden tener efectos no deseados en vista de la producibilidad de las películas (en el sentido de la generación de gases) o deteriorar la procesabilidad en el sentido de peor capacidad de sellado.

35 Dentro de la industria de los envoltorios, es una necesidad constante adicional aumentar la flexibilidad logística y trabajar con películas, que requieren tan pocas etapas de tratamiento superficial como sea posible y/o mantener niveles elevados de la mayor energía superficial durante tanto tiempo como sea posible.

40 Se podría pensar en aumentar la intensidad del tratamiento corona para tener nivel de dinas inicial tan alto como fuera posible, aunque dicho tratamiento en exceso es claramente desventajoso, ya que conduce a la aparición de protuberancias sobre las superficies de la poliolefina y tiene un efecto de deterioro sobre las características de adhesión y humectabilidad.

45 El tratamiento en exceso puede conducir además a una disminución incluso más pronunciada de la retención de dinas.

Objeto de la invención

50 Por tanto, es necesario encontrar una nueva forma para proporcionar composiciones de polipropileno que, cuando se convierten en películas u otros artículos finales y se exponen a tratamiento superficial, mantienen un elevado nivel de energía superficial, especialmente cuando se compara con la energía del nivel superficial poco después del tratamiento superficial.

55 Los valores límite a lograr directamente después del tratamiento corona están preferentemente por encima de 54 dinas/cm o superiores, como 55 - 60 dinas/cm.

60 Es un claro objetivo para las películas en la industria de los envoltorios proporcionar niveles de dinas de al menos 38 dinas/cm durante al menos 2 semanas o más, como 3 semanas, para permitir la impresión sin ningún tratamiento superficial adicional.

Los presentes inventores han buscado ahora soluciones sobre cómo proporcionar composiciones de polipropileno que tengan propiedades mejoradas respecto a la capacidad de impresión, especialmente en el sentido de facilitar el tratamiento superficial y/o mantener un nivel más alto de activación superficial.

65 Los presentes inventores han identificado sorprendentemente una mezcla de polímero-plastómero que comprende 80 - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno,

en donde

- el polipropileno comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonómero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior y
- 5 - el plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 tiene una densidad ISO 1183D de 0,915 g/cm³ o inferior.

10 En una realización especial, la invención se refiere a un artículo hecho de la mezcla de polipropileno-plastómero según cualquier reivindicación precedente, en donde el artículo final comprende la mezcla de 80 % en peso - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10

15 En una realización especial adicional, la invención se refiere a un proceso para la producción de artículos que tienen elevada retención de dinas, que comprende las etapas de

a. proporcionar una mezcla de polímero-plastómero mezclando de 80 - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno, en donde

- el polipropileno comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonómero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior y
- 20 - el plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 tiene una densidad ISO 1183D de 0,915 g/cm³ o inferior

b. formar un artículo a partir de la mezcla de polímero-plastómero

25 c. exponer una o más superficie(s) de dicho artículo a un tratamiento que aumenta la energía superficial, y

d. opcionalmente modificar además la superficie que tiene elevada energía superficial por impresión, recubrimiento o metalización.

30 En todavía una realización especial adicional, la invención se refiere al uso de plastómeros basados en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 que tiene una densidad inferior a 0,915 g/cm³ para mejorar la retención de dinas o la relación de retención de dinas DRRx de artículos que comprenden polipropileno, en donde x se define que es 14 días o más.

35 Descripción detallada:

A continuación se describe con más detalle la invención.

Parámetros del polímero

40 La mezcla de polímero-plastómero según la presente invención comprende 80 - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno, en donde

- el polipropileno comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonómero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior y
- 45 - el plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 tiene una densidad ISO 1183D de 0,915 g/cm³ o inferior.

50 Se establece que las cantidades relativas de polipropileno y plastómero basado en etileno se deben considerar en relación con la suma de (polipropileno + plastómero basado en etileno).

Alternativamente, la mezcla de polímero-plastómero según la presente invención puede comprender 8-18 % en peso del plastómero basado en etileno, como 9-17 % en peso del plastómero basado en etileno.

55 La velocidad de flujo del fundido (MFR_{230/2,16}) de la mezcla de polímero-plastómero, determinada según ISO1133, puede ser como máximo 15,0 g/10 min o inferior, tal como 13,0 g/10 min o inferior.

La velocidad de flujo del fundido (MFR_{230/2,16}) de la mezcla de polímero-plastómero, determinada según ISO1133, puede ser de al menos 0,1 g/10 min o superior, tal como al menos 1,5 g/10 min o superior.

60 Para la producción de películas coladas, se prefiere, que la velocidad de flujo del fundido (MFR_{230/2,16}) de la mezcla de polímero-plastómero esté en el intervalo de 3 a 12,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 4,5 a 11,5 g/10 min, como en el intervalo de 5,0 a 11,0 g/10 min.

65 Para la producción de películas sopladas, se prefiere, que la velocidad de flujo del fundido (MFR_{230/2,16}) de la mezcla de polímero-plastómero esté en el intervalo de 5 g/10 min o inferior, más preferentemente en el intervalo de 4,5 g/10

min o inferior, como en el intervalo de 0,2 - 3,8 g/10 min, tal como 0,3 - 3,2 g/10 min, o como 0,3 - 2,8 g/10 min.

El polipropileno de la mezcla de polímero-plastómero puede ser un polipropileno-copolímero, que comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonómero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior

Por tanto, el polipropileno de la mezcla de polímero-plastómero puede ser un copolímero al azar de propileno o un propileno-terpolímero.

Un copolímero al azar de propileno indica un copolímero de unidades de monómero y unidades de comonómero de propileno en el que las unidades de comonómero se distribuyen al azar en la cadena polimérica.

Así, un copolímero al azar de propileno incluye una fracción, que es insoluble en xileno – fracción de insolubles fríos en xileno (XCU), en una cantidad de al menos 70 % en peso, más preferentemente de al menos 80 % en peso, todavía más preferentemente de al menos 85 % en peso y lo más preferentemente de al menos 90 % en peso, basado en la cantidad total del copolímero al azar de propileno.

Por consiguiente, el copolímero al azar no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior.

El copolímero al azar de propileno usado en la composición de polipropileno de la invención comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonómero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior. Los copolímeros que comprenden dos o más comonómeros se definen en el presente documento como terpolímeros.

Se prevé dentro de la presente invención que puedan estar presentes comonómeros adicionales, tales como alfa-olefinas C₄ a C₆. El copolímero de propileno puede comprender, por tanto, etileno y uno o más comonómeros, preferentemente solo un comonómero adicional.

En una realización específica, el terpolímero es un terpolímero de propileno, etileno y 1-buteno solo.

El copolímero o terpolímero al azar de propileno usado en la composición de polipropileno siendo el comonómero etileno y opcionalmente una alfa-olefina que tiene cuatro a seis átomos de carbono tiene un contenido de comonómero total de 1,0 a 12,0 % en peso, como 1,5 - 11,0 % en peso, tal como 2,0 - 10,5 % en peso.

En caso de que se use el copolímero al azar de propileno, se prefiere además que el contenido de etileno total del copolímero sea 1,0 % en peso o más, tal como 1,5 % en peso o 2,0 % en peso o más. Se prefiere además que el contenido de etileno total del copolímero sea 9,0 % en peso o menos. Se prefieren especialmente copolímeros al azar de propileno con contenidos de etileno en el intervalo de 2,5 o 3,0 % en peso a 8,0 % en peso o menos, como 3,5 o 4,0 % en peso a 7,0 % en peso

Preferentemente, el terpolímero tiene un contenido de propileno (C₃) bastante alto, es decir, al menos 83,0 % en peso, es decir, igual o superior a 86 % en peso, tal como 90,0 % en peso, más preferentemente igual o superior a 92,0 % en peso, aún más preferentemente igual o superior a 94,0 % en peso, como igual o superior a 94,5 % en peso.

Otro requisito preferido del terpolímero es que la cantidad de etileno dentro del terpolímero sea más baja en comparación con la cantidad de α -olefina C₄ a C₆. Por consiguiente, se aprecia que la relación de peso entre etileno y la α -olefina C₄ a C₆ esté en el intervalo de 1/100 a inferior a 1/1, más preferentemente en el intervalo de 1/10 a 1/2, aún más preferentemente en el intervalo de 1/6 a 1/2,5, como 1/5,5 a 1/2,5.

Por consiguiente, se prefiere que el contenido de etileno dentro del terpolímero esté en el intervalo de 0,1 a 3,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2,8, como en el intervalo de 0,7 a 1,7 % en peso.

Se prefiere además que la α -olefina C₄ a C₆, es decir, el 1-buteno o 1-hexeno, dentro del terpolímero esté en el intervalo de 1 a 14 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 13, como en el intervalo de 2,0 a 12,0 % en peso o 3,0 % en peso a 11,0 % en peso o 3,0 % en peso a 10 % en peso.

Se prefiere especialmente que el terpolímero de propileno (C₃), etileno (C₂) y una α -olefina C₄ a C₆ tenga un contenido de comonómero total, es decir, un contenido de etileno (C₂) y la α -olefina C₄ a C₆ juntos, en el intervalo de 17,0 % en peso o inferior, como 16,0 % en peso o 14,5 % en peso, tal como 4,1 a 13,0 % en peso, preferentemente de 4,5 a 12,0 % en peso, más preferentemente de 6,0 a 10,5 % en peso.

La velocidad de flujo del fundido (MFR_{230/2,16}) del polipropileno comprendido en la mezcla de polímero-plastómero se determina según ISO1133, y puede estar en el intervalo de 1,5 a 10,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1,8 a 8,5 g/10 min, como en el intervalo de 2,0 a 8,0 g/10 min.

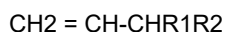
El polipropileno (PP) puede ser además unimodal o multimodal, como bimodal en vista de la distribución de pesos moleculares y/o la distribución del contenido de comonomeros; se prefieren igualmente tanto polipropilenos unimodales como bimodales.

5 El polipropileno de la mezcla de polímero-plastómero se puede producir por polimerización en presencia de cualquier sistema de catalizador de coordinación convencional que incluye Ziegler-Natta, cromo y de sitio único (como catalizador de metaloceno), preferentemente en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta.

10 Se prevé dentro del alcance de la presente invención que el polipropileno de la mezcla de polímero-plastómero se pueda producir por polimerización en presencia de agentes de nucleación poliméricos.

15 La composición de polipropileno nucleada según la presente invención se caracteriza además por que comprende un agente de nucleación polimérico. Se puede emplear cualquier agente de nucleación polimérico conocido que incluye polímeros de vinilalcanos y vinilcicloalcanos.

Un ejemplo preferido de dicho agente de nucleación polimérico es un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de la fórmula



20 en donde R1 y R2, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillos condensados, en donde el anillo o resto de anillo condensado contiene cuatro a 20 átomos de carbono, preferentemente anillo saturado o insaturado o aromático de 5 a 12 miembros o un sistema de anillos condensados o independientemente representan un alcano C4-C30 lineal o ramificado, cicloalcano C4-C20 o anillo aromático C4-C20. Preferentemente, R1 y R2, junto con el átomo de C en donde están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o independientemente representan un grupo alquilo inferior que comprende desde 1 hasta 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferidos para la preparación de un agente de nucleación polimérico que se van a usar según la presente invención son en particular vinilcicloalcanos, en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano y vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o sus mezclas. VCH es un monómero particularmente preferido.

35 Dicho agente de nucleación polimérico se puede incorporar, por ejemplo, por la denominada tecnología de BNT (es decir, nucleación en reactor).

También es posible usar polímeros, que ya contienen el agente de nucleación polimérico (denominada tecnología de lotes maestros) para introducir el agente de nucleación polimérico en el polipropileno de la mezcla de polímero-plastómero de la presente invención.

40 El polipropileno según la presente invención puede contener aditivos comúnmente usados como:

antioxidantes fenólicos como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (CAS 128-37-0, BHT); pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato) (CAS 6683-19-8, Irganox 1010); Octadecil-3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato) (CAS 2082-79-3, Irganox 1076), antioxidantes que contienen fósforo como tris(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito (CAS 31570-04-4, Irgafos 168); bis(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritritil-di-fosfito (CAS 26741-53-7, Ultrinox 626), secuestrantes de radicales de C como 5,7-di-terc-butil-(3-(3,4-di-metilfenil)3H-benzofuran-2-ona (CAS 181314-48-7, HP 136) secuestrantes de ácido como estearato de calcio (CAS 1592-23-0); estearato de cinc (CAS 557-05-1); hidrotalcita (CAS 11097-59-9) estabilizadores de UV como bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato (CAS 52829-07-9, Tinuvin 770); 2-hidroxi-4-n-octoxi-benzofenona (CAS 1843-05-6, Chimassorb 81) agentes de nucleación como benzoato de sodio (CAS 532-32-1); 1,3:2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol (CAS 135861-56-2, Millad 3988) agentes antibloqueo como sílice natural o sintético (CAS 7631-86-9); pigmentos como negro de carbón, TiO2 o similares en cantidades de 100-10.000 ppm para cada componente individual.

60 **Plastómero**

El plastómero comprendido de la mezcla de polímero-plastómero según la presente invención es una poliolefina de muy baja densidad; más preferentemente una poliolefina de muy baja densidad polimerizada usando catalizador de sitio único, preferentemente de metaloceno.

65 Normalmente, dichos plastómeros de poliolefina son copolímeros de etileno, también denominados en el presente documento plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10

ES 2 735 352 T3

El plastómero basado en etileno adecuados para la presente invención es un copolímero de etileno y alfa-olefina C4 - C10.

5 La alfa-olefina C4 - C10 adecuada incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente buteno u octeno y más preferentemente octeno.

Preferentemente, se usan copolímeros de etileno y 1-octeno.

10 Los plastómeros basados en etileno adecuados tienen una densidad en el intervalo de 0,860 - 0,915 g/cm³, preferentemente en el intervalo de 0,860 a 0,910 g/cm³, más preferentemente en el intervalo de 0,860 - 905 g/cm³ y lo más preferentemente en el intervalo de 0,865 - 885 g/cm³.

15 Los plastómeros basados en etileno tienen una velocidad de flujo del fundido MFR_{190/2,16}, de al menos 0,5 g/10 min, como 1,0 g/10 min.

El plastómero basado en etileno adecuado también puede tener una MFR_{190/2,16} inferior a aproximadamente 30 g/10 min, como inferior a 25 g/min, tal como inferior a 21 g/10 min, preferentemente entre 1,0 y 18 g/10 min y más preferentemente entre 2,5 y 15 g/10 min, tal como 3,0 - 12 g/10 min.

20 Los puntos de fusión (T_m) de plastómeros basados en etileno adecuados (medidos con DSC según ISO 11357-3:1999) son inferiores 130 °C, preferentemente inferiores 120 °C, más preferentemente inferiores 110 °C y lo más preferentemente inferiores 100 °C.

25 Además, el plastómero basado en etileno adecuado tienen una temperatura de transición vítrea T_g (medida con DMTA según ISO 6721-7) inferior a -25 °C, preferentemente inferior a -30 °C, más preferentemente inferior a -35 °C. El plastómero basado en etileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina C4 - C10 y tiene un contenido de etileno desde 50 hasta 95 % en peso, preferentemente desde 55 hasta 90 % en peso y más preferentemente desde 60 hasta 85 % en peso.

30 La distribución de masa molecular M_w/M_n es casi siempre inferior 4, tal como 3,5 o inferior, pero es al menos 1,7. Preferentemente es entre 3 y 1,8.

35 Los plastómeros basados en etileno adecuados para la presente invención están comercialmente disponibles, entre otros, de Borealis Plastomers (NL) con el nombre comercial Queo, de DOW Chemical Corp (EE.UU.) con el nombre comercial Engage o Affinity, o de Mitsui con el nombre comercial Tafmer.

40 Alternativamente, estos plastómeros basados en etileno se pueden preparar por procesos conocidos, en un proceso de polimerización de una etapa o de dos etapas, que comprende polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa o combinaciones de las mismas, en presencia de catalizadores adecuados, como catalizadores de óxido de vanadio o catalizadores de un único sitio, por ejemplo catalizadores de metaloceno o de geometría limitada, conocidos por los expertos en la técnica.

45 Preferentemente, estos plastómeros basados en etileno se preparan por un proceso de polimerización en solución de una etapa o de dos etapas, especialmente por proceso de polimerización en solución a alta temperatura a temperaturas superiores a 100 °C.

50 Dicho proceso se basa esencialmente en la polimerización del monómero y un comonómero adecuado en un disolvente de hidrocarburo líquido en el que es soluble el polímero resultante. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero, como resultado de la cual se obtiene una solución de polímero. Esta solución se evapora para separar el polímero del monómero sin reaccionar y el disolvente. Entonces se recupera el disolvente y se recircula al proceso.

55 Preferentemente, el proceso de polimerización en solución es un proceso de polimerización en solución a alta temperatura, usando una temperatura de polimerización superior a 100 °C. Preferentemente, la temperatura de polimerización es al menos 110 °C, más preferentemente al menos 150 °C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250 °C.

60 La presión en dicho proceso de polimerización en solución está preferentemente en un intervalo de 10 a 100 bar, preferentemente 15 a 100 bar, y más preferentemente 20 a 100 bar.

El disolvente de hidrocarburo líquido usado es preferentemente un hidrocarburo C5-12 que puede estar sin sustituir o sustituido con grupo alquilo C1-4 tal como pentano, metilpentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Se usan más preferentemente disolventes de hidrocarburo C6-10 sin sustituir.

65 Una tecnología de disolución conocida adecuada para el proceso según la invención es la tecnología COMPACT.

- 5 Los inventores han encontrado que se pueden lograr resultados especialmente buenos en vista de la retención de dinas, cuando se usan plastómeros basados en etileno, que tienen tanto su densidad como su MFR en el lado inferior de los intervalos dados. Así, se prefiere especialmente el plastómero basado en etileno que tiene densidad de 905 kg/m³ o, como 890 kg/m³ o inferior, y una MFR190/2,16 de como máximo 10 g/10 min, como 5,0 g/10 min o inferior.
- Se considera que el plastómero especialmente útil para mejorar la retención de dinas y la DRR tiene una densidad de 885 kg/m³ o inferior y una MFR190/2,16 de como máximo 4,5 o inferior.
- 10 Las mezclas adecuadas para la presente invención se pueden producir por mezcla en seco / mezcladura de los componentes de mezcla o por mezcladura fundida de los componentes de mezcla.
- La mezcla en seco se puede hacer usando mezcladoras de volteo o similares.
- 15 Se pueden realizar mezcladura fundida y extrusión en tanto prensas extrusoras de un solo husillo como de doble husillo, así como mezcladoras de tipo Banbury, amasadoras Farrel o co-amasadoras Buss.
- La elección de prensas extrusoras o amasadoras adecuadas y su funcionamiento están dentro de la experiencia del experto en la técnica.
- 20 En una realización especial, la invención se refiere a un artículo hecho de la mezcla de polipropileno-plastómero según la presente invención, en donde el artículo final comprende la mezcla de 80 % en peso - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno.
- 25 Los artículos según la presente invención se pueden producir con varias técnicas de conversión conocidas, tales como moldeo por inyección o extrusión mediante la tecnología de películas sopladas o coladas.
- Se prefieren los artículos extruidos producidos mediante la tecnología de películas sopladas o coladas, tales como las películas sopladas o coladas, se prefieren especialmente los artículos extruidos producidos mediante la tecnología de películas coladas, tales como las películas coladas.
- 30 Las películas según la presente invención pueden estar no orientadas, mono-axialmente o bi-axialmente orientadas.
- Se prefiere que las películas estén no orientadas.
- 35 Se prefiere especialmente, sin embargo, películas coladas, especialmente se prefieren películas coladas no orientadas.
- Las películas según la presente invención pueden ser películas mono- o multicapa, que comprenden una o más capas, como dos, tres o cinco capas, incluso hasta siete, hasta 9 o hasta 12 capas, en donde se prefieren películas multicapa.
- 40 Se prefieren además películas multicapa con 3 o más capas, tales como películas multicapa con 5 - 7 capas.
- 45 En las películas multicapa que comprenden la mezcla de polipropileno-plastómero de la presente invención, la mezcla de polipropileno-plastómero de la presente invención puede estar contenida en al menos una de las capas.
- Se prevé por la invención que la mezcla de polímero-plastómero de la presente invención también pueda estar comprendida en más de una capa, como dos o tres capas de la película multicapa. También puede estar comprendida en todas las capas de la película multicapa.
- 50 Sin embargo, se prefiere si la mezcla de polipropileno de la presente invención comprende al menos una o ambas capas externas, de manera que se pueda exponer fácilmente al tratamiento superficial.
- 55 Se prefiere además que la mezcla de polipropileno de la presente invención comprenda solo una capa externa.
- Se prefiere especialmente que cualquiera capa externa expuesta a tratamientos superficiales comprenda la mezcla de polipropileno-plastómero de la presente invención.
- 60 Está dentro del alcance de la invención que las capas que comprenden la mezcla de polipropileno-plastómero de la presente invención y que se exponen a tratamiento superficial puedan ser tanto impresas, laminadas como recubiertas con recubrimientos convencionales, tales como acrílicos, PVDF, PUR o similares.
- Las películas según la presente invención son altamente adecuadas para procesos de metalización.
- 65 La buena adhesión con metales es solo posible con energía superficial muy alta, al menos 38 dinas/cm, por ejemplo

al menos 40 o 42 dinas/cm o más.

Así, la presente invención en una realización específica cubre las películas, que son adecuadas para recubrimiento o metalización para proporcionar propiedades de barrera potenciadas o mejor aspecto óptico.

5 Dicho recubrimiento o metalización se pueden hacer por recubrimiento por sublimación, deposición de plasma reactivo o tecnología de deposición de capas atómicas.

10 Dicho recubrimiento o metalización se pueden hacer depositando metal, óxido metálico u óxidos de silicio sobre la película, así como por laminado de la película de polímero a una capa o sustrato de metal.

También se prevé en la presente invención que la capa de metal se intercale entre cualquier capa externa o portadora que comprende la mezcla de polímero-plastómero de la presente invención. Las capas externas también pueden ser impresas de forma inversa cuando se desee.

15 Los compuestos adecuados para dicha aplicación de recubrimiento o metalización dentro del alcance de la invención son, por ejemplo, óxido de aluminio (AlOx) u óxido de silicio (SiOx)

20 El espesor del recubrimiento metálico puede estar en el intervalo de 5 nm hasta 50 nm, preferentemente en el intervalo de 10 nm a 40 nm, tal como 15 nm a 30 nm, o incluso más preferentemente en el intervalo de 15 - 25 nm.

Las películas según la presente invención pueden tener un espesor de película de al menos 10 a 500 μm , como 15 - 200, más preferentemente de 20 a 150 μm , como 25 - 120 μm .

25 Cuando se usan películas multicapa, entonces se puede distribuir igualmente el espesor de película de las capas individuales, de manera que en una película de 5 capas cada capa tenga 1/5 del espesor de película total.

30 Es además posible producir películas multicapa, por ejemplo películas de 3 capas con una distribución relativa del espesor de capas de (5-20) : (60-90) : (5-20) con respecto al espesor final, alternativamente (10-20) : (60-80) : (10-20) con respecto al espesor final.

Además, son posibles películas multicapa, como películas de 5 capas con una distribución relativa del espesor de capas de 10:15:50:15:10 con respecto al espesor final.

35 En películas producidas con nano-tecnologías multicapa, el espesor de capas de las capas individuales puede estar incluso en el intervalo de aproximadamente 100 - 250 nm, tal como 150 - 200 nm, independientemente del espesor de película global.

40 En una realización especial adicional, la invención se refiere a un proceso para la producción de artículos que tienen elevada retención de dinas, que comprende las etapas de

a. proporcionar una mezcla de polímero-plastómero mezclando 80 - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno, en donde

45 - el polipropileno comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonomero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior y
- el plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 tiene una densidad ISO 1183D de 0,915 g/cm³ o inferior

50 b. formar un artículo a partir de la mezcla de polímero-plastómero
c. exponer una o más superficie(s) de dicho artículo a un tratamiento que aumenta la energía superficial, y opcionalmente
d. modificar además la superficie que tiene elevada energía superficial por impresión, recubrimiento o metalización.

55 Tras su producción, los artículos que comprenden la mezcla de polímero-plastómero se someten a un tratamiento de aumento de la energía superficial, tal como, por ejemplo, tratamiento químico, tratamiento con llama, tratamiento con plasma y tratamiento corona.

60 Los métodos preferidos son tratamiento con plasma y corona. El método más preferido es el tratamiento corona.

65 El tratamiento corona aumenta la energía superficial de la película y, por consiguiente, su tensión superficial. El sistema incluye una fuente de alimentación y la estación de tratamiento. La fuente de alimentación transforma la potencia de la planta de 50/60 Hz en potencia de frecuencia muy superior en un intervalo de 10 a 30 kHz. Esta energía de frecuencia superior se suministra a la estación de tratamiento y se aplica a la superficie de la película por medio de dos electrodos, uno con alto potencial y el otro con bajo potencial, a través de un hueco de aire que

normalmente oscila desde 0,5 pulgadas hasta 1 pulgada (1,27 cm hasta 2,54 cm). La tensión superficial sobre la superficie de la película aumenta cuando la alta diferencia de potencial que se genera ioniza el aire.

5 El tratamiento corona se puede hacer en línea o como un proceso separado aguas abajo una vez se produce la película. Si se realiza en línea, se debe dar consideración especial a la posible generación de ozono tóxico. En algunos casos, es necesario proporcionar un sistema de ventilación en el área de producción.

10 Para el tratamiento con llama con una llama polarizada, se aplica una tensión eléctrica entre un quemador, que sirve de polo negativo, y otro elemento, por ejemplo un rodillo de enfriamiento en la extrusión de películas u hojas. La tensión aplicada está en el intervalo desde aproximadamente 0,5 kV hasta aproximadamente 3 kV. Provoca una aceleración de átomos ionizados, que golpean la superficie del polipropileno a gran velocidad y entonces rompen los enlaces sobre la superficie del artículo de polipropileno. En consecuencia, se crean centros polares.

15 Se ha encontrado que el plastómero basado en etileno que comprende polipropileno es más sensible a los tratamientos que aumentan la energía superficial.

20 Muy sorprendentemente, también se ha encontrado que el polipropileno de la presente invención tiene una disminución más lenta de los efectos del tratamiento modificador de la superficie. En comparación con los artículos potenciados con energía superficial hechos de polipropileno puro, los artículos de polipropileno que comprenden plastómero basado en etileno se pueden almacenar durante un periodo de tiempo más largo antes de la transformación adicional, por ejemplo impresión, sin tener que someterse a un tratamiento de "refresco".

25 Así, el plastómero basado en etileno es adecuado para ser usado como aditivo en artículos finales que comprenden polipropileno para mejorar la respuesta a tratamientos que aumentan la energía superficial, tales como, por ejemplo, tratamiento químico, tratamiento con plasma, llama y tratamiento corona, y mantener niveles elevados de retención de dinas o altas relaciones de retención de dinas (DRRx) después de x días de almacenamiento. Los métodos de aumento de la energía superficial preferidos son tratamiento plasma y corona. El método más preferido es el tratamiento corona.

30 Los valores límite de los niveles de dinas a lograr directamente después del tratamiento superficial, preferentemente tratamiento corona, están preferentemente por encima de 54 dinas/cm o superiores, como 55 - 60 dinas/cm.

35 Es un claro objetivo para películas en la industria de los envoltorios, para proporcionar películas con niveles de dinas de > 38 dinas/cm durante al menos 14 días o más, como 21 días, permitir la impresión sin ningún tratamiento superficial adicional.

Se prefieren además películas que tienen niveles de dinas después de 14 días de al menos 40 dinas/cm o más, como 42 o 44 dinas/cm o más.

40 Se prefieren especialmente películas que tienen niveles de dinas después de 14 días de 48 dinas/cm o más, tales como 50 o más.

45 Para películas que se han almacenado durante 21 días, se prefiere tener niveles de dinas de al menos 40 dinas/cm, tal como 42 dinas/cm o más, como 44 dinas/cm o 46 dinas/cm o más.

Relación de retención de dinas DRRx

50 La relación de retención de dinas indica la retención de dinas después de x días, en donde x representa los días de almacenamiento, en relación con el valor de retención de dinas originalmente determinado 6 horas después del tratamiento corona multiplicado por 100.

Expresado alternativamente

$$\text{DRRx} [\%] = \frac{\text{Retención de dinas en el día } x}{\text{Retención de dinas en el día } 0} * 100$$

55

Ecuación 1: Relación de retención de dinas

60 La relación de retención de dinas después de 14 días (DRR₁₄) es preferentemente al menos 70 %, tal como al menos 72 %. Se prefieren especialmente películas que tienen una DRR₁₄ de al menos 75 % o al menos 80 %.

La relación de retención de dinas después de 21 días (DRR₂₁) es preferentemente al menos 70 %, tal como al

menos 72 % o al menos 75 %, como al menos 80 %.

La formación del artículo dentro del proceso se puede hacer por cualquier técnica de procesamiento de polímeros. Sin embargo, se prefieren los procesos de extrusión de películas como se expusieron anteriormente.

5 La presente invención se describirá ahora con más detalle por los ejemplos proporcionados a continuación:

Ejemplos:

10 Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos de más adelante, a menos que se defina de otro modo.

15 Velocidad de flujo del fundido (MFR)

Las velocidades de flujo del fundido de los polipropilenos se miden a 230 °C con una carga de 2,16 kg (MFR_{230/2,16}) según ISO 1133

20 Las velocidades de flujo del fundido del plastómero basado en etileno se miden a 190 °C con una carga de 2,16 kg (MFR_{190/2,16}) según ISO 1133

Para el Cálculo de la MFR de las mezclas de polipropileno-plastómero como se indica en la Tabla 1, se aplicó la siguiente fórmula:

$$25 \log_{10}[\text{MFR (Mezcla)}] = w_1 * \log_{10} (\text{MFR1}) + w_2 * (\text{MFR2})$$

Ecuación 2: MFR calculada

30 en donde w1 y w2 denominan la fracción relativa de peso de los componentes de mezcla, por ejemplo plastómero y resina de polipropileno. MFR1 o MFR2 denominan la MFR de los componentes de mezcla respectivos determinados en la misma condición, es decir, a la misma temperatura y carga.

35 Para la resina de polipropileno, se aplicó MFR_{230/2,16} como se midió.

Las MFRs de los plastómeros se miden normalmente a temperaturas más bajas, es decir, MFR_{190/2,16}, de manera que los valores se multiplicaron por el factor 1,8 (valor empírico) para reflejar la (mayor) fluidez a 230 °C.

40 La temperatura de fusión T_m, temperatura de cristalización T_c, se mide con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en Mettler TA820 en muestras de 5-10 mg. Se obtuvieron tanto las curvas de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y de calefacción de 10 °C/min entre 30 °C y 225 °C. Se tomaron las temperaturas de fusión y de cristalización como los picos de endotermas y exotermas.

45 También se midieron la entalpía de fusión y de cristalización (H_m y H_c) por el método de DSC según ISO 11357-3.

Determinación de comonomero por espectroscopía de RMN

50 Se usó además espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencias de comonomeros de los polímeros. Se registraron los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado en solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 NMR que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendido 10 mm optimizado por ¹³C a 125 °C usando gas nitrógeno para toda la neumática. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de muestras en un bloque térmico, se calentó adicionalmente el tubo de RMN en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, se centrifugó el tubo a 10 Hz. Se eligió esta puesta a punto principalmente por la alta resolución y se necesitó cuantitativamente para la precisa cuantificación del contenido de etileno. Se empleó excitación convencional de un solo pulso sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retraso de recirculación de 1 s y un esquema de desacoplamiento bi-nivel de WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

65 Se procesaron los espectros de RMN cuantitativos ¹³C{¹H}, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas integradas y relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos registrados. Todos los

desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo de metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando no estuvo presente esta unidad estructural. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno, Cheng, H. N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950). Observándose señales características correspondientes a 2,1 eritro-regio-defectos (como se describe en L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, en Cheng, H. N., *Macromolecules* 1984, 17, 1950, y en W-J. Wang y S. Zhu, *Macromolecules* 2000, 33 1157), se requirió la corrección para la influencia de los regio-defectos en las propiedades determinadas. No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regio-defectos.

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) mediante integración de múltiples señales a través de toda la región espectral en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y la capacidad para explicar la presencia de regio-defectos cuando se necesite. Se ajustaron ligeramente regiones integrales para aumentar la aplicabilidad a través del intervalo completo de contenidos de comonomero encontrados. Para sistemas donde solo se observó etileno aislado en secuencias de PPEPP, se modificó el método de Wang et al. para reducir la influencia de integrales distintas de cero de sitios que son conocidos por no estar presentes. Este enfoque redujo la sobreestimación del contenido de etileno para dichos sistemas y se logró mediante la reducción del número de sitios usado para determinar el contenido absoluto de etileno para:

$$E = 0,5 (S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5 (S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

Mediante el uso de este conjunto de sitios la ecuación integral correspondiente se convierte en:

$$E = 0,5 (I_H + I_G + 0,5 (I_C + I_D))$$

usando la misma notación usada en el artículo de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). No se modificaron las ecuaciones usadas para el contenido absoluto de propileno.

El porcentaje en moles de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

Se calculó el porcentaje en peso de la incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1 - fE) * 42,08))$$

Se determinó la distribución de secuencias de comonomeros al nivel de tríada usando el método de análisis de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Este método se eligió por su robusta naturaleza y se ajustaron ligeramente las regiones de integración para aumentar la aplicabilidad hasta un intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

Densidad

Se midió la densidad según ISO 1183D y ISO1872-2 para la preparación de muestras.

Energía superficial y retención de dinas

Se determina la energía superficial mediante la tensión de humectación según ASTM D2578-09 usando tintas de ensayo (mezclas de formamida y etil cellosolve) con una tensión superficial en entre 34 y 56 dinas/cm, concretamente el "ensayador del tratamiento corona de AFS", suministrado por AFS, Augsburg, Alemania.

Es importante que el área superficial probada no se vuelva rugosa antes de la humectación, sino que sea tan suave como sea posible.

Las tintas se aplican con hisopos de algodón sobre una superficie de 6,5 cm², a partir de una tinta de baja tensión superficial hasta que se use una tinta, que no humedezca más la superficie. Entonces se determina visualmente la tensión superficial estimando cómo el líquido reacciona dentro de los dos primeros segundos tras la aplicación de la tinta sobre la superficie. El líquido de prueba se puede encoger y/o formar él mismo glóbulos (gotitas individuales) o puede permanecer inalterado formando una película de tinta sobre la película de prueba.

Cuando un líquido de prueba se encoge o forma gotitas, indica que la película tiene una energía superficial más baja que el líquido aplicado.

La prueba se debe repetir tantas veces según sea necesario con tintas de prueba que tienen valores de tensión superficial de +/- 2 dinas/cm diferentes del primer valor de dinas medido, hasta que la marca siga estable durante un periodo de dos segundos o más. Una vez se ha logrado, se puede decir que la película tiene ese nivel o energía

superficial al menos igual a la del líquido aplicado.

5 Se deben hacer aplicaciones adicionales hasta el encogimiento u ocurran gotitas en el plazo de dos segundos. Esta medición de la duración debe tomarse como un fallo, y se debe tomar que la energía superficial del líquido usada para la medición previa es la energía superficial de la película.

Se probó diariamente la tensión superficial para los ejemplos inventivos y comparativos en la primera semana, luego otra vez al final de la segunda semana y al final de la 3ª semana.

10 Relación de retención de dinas DRRx

La relación de retención de dinas DRRx indica la retención de dinas después de x días, en donde x representa los días de almacenamiento, en relación con el valor de retención de dinas original determinado 6 horas después del tratamiento corona multiplicado por 100.

15 Expresado alternativamente

$$\text{DRRx [\%]} = \frac{\text{Retención de dinas en el día x}}{\text{Retención de dinas en el día 0}} * 100$$

20 Ecuación 1: Relación de retención de dinas

Descripción de materiales:

25 RD208CF es un copolímero al azar de polipropileno-etileno, MFR (230/2,16) de aproximadamente 8 g/10 min, Tm de aproximadamente 140 °C, contenido de C2 de 4 % en peso, viscosidad reducida.

RD204CF es un copolímero al azar de polipropileno-etileno, MFR (230/2,16) de aproximadamente 8 g/10 min, Tm de aproximadamente 150 °C, contenido de C2 de 2 % en peso, viscosidad reducida.

30 HD204CF es un homopolímero de polipropileno, MFR (230/2,16) de aproximadamente 8 g/10 min, viscosidad reducida

TD210CF es un terpolímero de polipropileno-etileno-butileno, MFR (230/2,16) de aproximadamente 6 g/10 min, TD210CF contiene 200 ppm de estearato de Ca como secuestrante de ácido.

35 Queo™ 8203 es un plastómero de octeno basado en etileno, MFR(190/2,16) de 3 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,882 g/cm³, punto de fusión: 74 °C, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno.

40 Queo™ 8210 es un plastómero de octeno basado en etileno, MFR(190/2,16) de 10 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,882 g/cm³, punto de fusión: 75 °C, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno.

45 Queo™ 0203 es un plastómero de octeno basado en etileno, MFR(190/2,16) de 3 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,902 g/cm³, punto de fusión: 96 °C, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno.

50 Queo™ 0210 es un plastómero de octeno basado en etileno, MFR(190/2,16) de 10 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,902 g/cm³, punto de fusión: 97 °C, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno.

55 Queo™ 2M139 es un plastómero de octeno basado en etileno, Velocidad de flujo del fundido (190/2,16) de 6,6 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,870 g/cm³, punto de fusión: 43 °C, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno.

Queo™ 2M135 es un plastómero de octeno basado en etileno, Velocidad de flujo del fundido (190/2,16) de 6,6 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,882 g/cm³, punto de fusión: 72 °C, producido en un proceso de polimerización en solución usando un catalizador de metaloceno.

60 Queo 1007 es un plastómero de octeno basado en etileno, Velocidad de flujo del fundido (190/2,16) de 6,6 g/10 min, MWD: unimodal, densidad 0,910 g/cm³, punto de fusión: 105 °C, producido en un proceso de polimerización en

solución usando un catalizador de metaloceno.

Todas las calidades estuvieron deliberadamente libres de lubricantes o sustancias de fácil migración (excepto se indique de otro modo) para garantizar las buenas propiedades superficiales.

5 Todos los productos están comercialmente disponibles de Borealis.

Vistamaxx 3000 es un producto comercial de ExxonMobil Chemicals, que es un plastómero basado en propileno que tiene una MFR (230 °C/2,16 kg) de 7 g/10 min, una densidad de 0,871 g/cm³ y un contenido de etileno de 11 % en peso

10 Producción de películas:

Las películas usadas para los Ejemplos inventivos (EI) y los Ejemplos comparativos (EC) tuvieron un espesor de 50 µm.

15 Se produjeron en una línea piloto Reifenhäuser CAST, equipada con una prensa extrusora tipo RH241-1-50-25, 50 mm de diámetro, relación L/D: 25, y una prensa extrusora tipo RT78-1-35-25, 35 mm de diámetro, relación L/D 25; un bloque de alimentación con 3 alimentaciones; una boquilla en forma de percha que tiene una anchura de boquilla de 450 mm, hueco de boquilla: 0,8 mm. Las películas se produjeron mediante 2 rodillos enfriados, que tenían un diámetro de 320 mm cada uno.

Antes de la extrusión de películas, se mezcló en seco el plastómero basado en etileno en los polímeros de polipropileno en las relaciones de peso que se indican más adelante, usando una mezcladora de volteo.

25 La temperatura de fusión de la mezcla de plastómeros de polipropileno y los polipropilenos puros fue 230 °C; la temperatura del rodillo enfriado fue 20 °C, velocidad del rodillo: 10 m/min.

Se aplicó anclaje eléctrico mediante carga electrostática

30 El tratamiento superficial de las películas se hizo usando un generador corona G20S suministrado por AFS, la carga de energía fue 800 W para todas las muestras, la frecuencia usada estuvo en el intervalo de 26 kHz a 28 kHz. Se tuvo cuidado de que la distancia de la barra de carga a la película fuera igual a lo largo de la anchura completa de la película. La velocidad de la película en el tratamiento corona fue 10 m/min.

35 Tabla 1: MFR calculada y retención de dinas [dinas/cm]

Días → Plastómero en RD208CF ↓		MFR calculada g/10' (230 °C/2,16kg)	0	7	14	21
0 %	EC	8,0	56	40	38	38
5 % de 0210	EC	8,3	56	40	38	*
10 % de 0210	EI	8,7	56	46	44	42
15 % de 0210	EI	9,0	56	48	46	46
5 % de 8203	EC	7,8	56	42	38	38
10 % de 8203	EI	7,7	54	52	52	44
15 % de 8203	EI	7,5	56	50	50	50
10 % de 0203	EI	7,7	56	48	46	46
15 % de 0203	EI	7,5	56	52	50	50
10 % de 8210	EI	8,7	56	46	44	44
10 % de 2M139	EI	8,3	56	48	48	46
15 % de 2M139	EI	8,5	56	48	48	46
15 % de 1007	EI	8,5	56	54	52	46
15 % de 2M135	EI	8,5	56	46	44	42
15 % de Vistamaxx 3000	EC	*n.m.	56	40	40	36

* valor no medido

Tabla 2: Relación de retención de dinas después de x días (DRRx [%]), con RD208CF como polímero de matriz:

Días → Plastómero en RD208CF ↓		0	7	14	21
0 %	EC	100	71	68	68
5 % de 0210	EC	100	71	68	* nm
10 % de 0210	EI	100	82	79	75
15 % de 0210	EI	100	86	82	82
5 % de 8203	EC	100	75	68	68
10 % de 8203	EI	100	96	96	81

(continuación)

Días → Plastómero en RD208CF ↓		0	7	14	21
15 % de 8203	EI	100	89	89	89
10 % de 0203	EI	100	86	82	82
15 % de 0203	EI	100	93	89	89
10 % de 8210	EI	100	82	79	79
10 % de 2M139	EI	100	86	86	82
15 % de 2M139	EI	100	86	86	82
15 % de 1007	EI	100	96	93	82
15 % de 2M135	EI	100	82	79	75
15 % de Vistamaxx 3000	EC	100	71	71	64
*n.m.: valor no medido					

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla de polímero-plastómero que comprende 80 - 93 % en peso de un copolímero al azar de polipropileno y 7 - 20 % en peso de un plastómero basado en etileno, en donde
- el copolímero al azar de polipropileno comprende al menos 1,0 % en peso de etileno como comonómero y no contiene una fase de polímero elastomérico dispersada en su interior; y
 - el plastómero basado en etileno es un plastómero basado en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 que tiene una densidad ISO 1183D de 0,915 g/cm³ o inferior.
- 10 2. Mezcla de polímero-plastómero según la reivindicación 1, en donde la MFR(230/2,16) de la mezcla de polímero-plastómero según ISO 1133 es 15 g/10 min o inferior.
- 15 3. Artículo hecho de la mezcla de polipropileno-plastómero según cualquier reivindicación precedente, en donde el artículo final comprende la mezcla de la reivindicación 1 o 2.
- 20 4. Artículo según la reivindicación 3, en donde el artículo se produce mediante producción de películas sopladas o películas coladas.
- 25 5. Película soplada o colada que comprende la mezcla de polipropileno-plastómero según la reivindicación 1 o 2, en donde la película soplada o colada tiene una retención de dinas de > 38 dinas/cm medida según ASTM D2578-09 14 días o más después del tratamiento superficial.
- 30 6. Artículo o película según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde en el artículo tiene una relación de retención de dinas (DDR_x) después del tratamiento superficial de al menos 70 % o más, en donde x se define que es 14 días o más.
- 35 7. Proceso para la producción de artículos que tienen elevada retención de dinas, que comprende las etapas de
- a. proporcionar una mezcla de polímero-plastómero según la reivindicación 1;
 - b. formar un artículo de la mezcla de polímero-plastómero
 - c. exponer una o más superficie(s) de dicho artículo a un tratamiento que aumenta la energía superficial, y opcionalmente
 - d. modificar además la superficie que tiene elevada energía superficial por impresión, recubrimiento o metalización.
- 40 8. Uso de plastómeros basados en etileno de etileno y una alfa-olefina C4-10 que tiene una densidad inferior a 0,915 g/cm³ para mejorar la retención de dinas o la relación de retención de dinas DRR_x de artículos que comprenden una mezcla de polímero-plastómero según la reivindicación 1, en donde x se define que es 14 días o más.