

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 928**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 4/659</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/06</b>	(2006.01)
<b>C09J 123/14</b>	(2006.01)
<b>C09J 123/08</b>	(2006.01)
<b>C09J 123/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2013 PCT/JP2013/074872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14042249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2013 E 13837903 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2896651**

54 Título: **Copolímero de 1-buteno/alfa-olefina y composición que lo contiene**

30 Prioridad:

**14.09.2012 JP 2012203164**

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

**07.05.2020**

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)  
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku  
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**AKAI, IKUO;  
ABE, TOMOHIRO;  
YOSHIMOTO, KOYA;  
YAMAGUCHI, MASAYOSHI;  
TANAKA, SHINYA;  
MATSUNAGA, KOJI y  
EGAWA, MAKOTO**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 758 928 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

Copolímero de 1-buteno/alfa-olefina y composición que lo contiene

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina que tienen excelentes propiedades de termosellado a baja temperatura. Más específicamente, la invención se refiere a composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina que tienen excelentes propiedades de termosellado a baja temperatura y son adecuadas para aplicaciones tales como capas de laminado, en particular, capas sellantes y películas de fácil pelado en, por ejemplo, películas de polipropileno.

**Antecedentes de la técnica**

15 Las películas de polipropileno tales como películas de polipropileno de estiramiento biaxial se usan en materiales de envasado. Para mejorar la resistencia al termosellado, en particular, la resistencia al termosellado a baja temperatura de las películas de polipropileno, se conocen de manera convencional composiciones sellantes que son mezclas de resinas tales como polipropilenos con polímeros de buteno.

20 Por ejemplo, el documento JP-A-H11-221884 (bibliografía de patente 1) divulga una composición de resina para película sellante que incluye una resina de polipropileno, un copolímero al azar de etileno/ $\alpha$ -olefina y un copolímero al azar de buteno/ $\alpha$ -olefina.

25 Además, el documento JP-A-H11-245355 (bibliografía de patente 2) divulga una composición sellante que se fabrica mezclando un copolímero al azar de propileno/1-buteno específico con un copolímero al azar de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina específico.

30 Aunque las películas (paquetes) formadas con estas composiciones muestran algunas mejoras en la capacidad de termosellado a baja temperatura, a menudo ocurre que las películas son pegajosas. Además, se encuentran dificultades en el control de la resistencia al termosellado dentro de un determinado intervalo definido cuando tiene lugar el termosellado a bajas temperaturas. En las aplicaciones de envasado, esto provoca variaciones en la fuerza requerida para abrir los paquetes. Además, la fuerza requerida para abrir los paquetes puede cambiar con el paso del tiempo, y con frecuencia, el control de calidad es difícil.

35 El documento EP 1 215 239 A1 describe una composición de resina de poli-1-buteno que comprende: del 90 al 99,95% en peso de una resina de poli-1-buteno (A) que se obtiene (co)polimerizando del 80 al 100% en moles de 1-buteno y del 0 al 20% en moles de una  $\alpha$ -olefina de 2 a 10 átomos de carbono distinta de 1-buteno y que tiene una velocidad de flujo del fundido (MFR, por sus siglas en inglés *melt flow rate*; norma ASTM D1238, 190°C, carga de 2,16 kg) de 0,01 a 50 g/10 min, y del 0,05 al 10% en peso de una resina de polipropileno (B) que tiene una velocidad de flujo del fundido (MFR; norma ASTM D1238, 230°C, carga de 2,16 kg) de 0,01 a 50 g/min.

45 El documento EP 0 422 498 A2 se refiere a copolímeros de 1-buteno y propileno, que tienen sustancialmente una estructura sindiotáctica. Además, se describen composiciones de resina de polipropileno fácilmente termosellables que comprenden 5-50 partes en peso de uno de los copolímeros y 95-50 partes en peso de un copolímero de propileno-etileno cristalino estereorregular o copolímero de propileno-etileno- $\alpha$ -olefina-C<sub>4-12</sub>.

50 Además, el documento WO 2009/112351 A1 describe un terpolímero de 1-buteno-propileno-etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de propileno que oscila desde el 0,1-10% en peso y un contenido de unidades derivadas de etileno que oscila desde el 0,1 hasta el 3% en peso, teniendo el terpolímero las siguientes propiedades: a) distribución de peso molecular Mw/Mn, medida mediante GPC, menor de 3,5; b) punto de fusión (DSC) comprendido entre 60°C y 120°C; c) un contenido de unidades de 1-buteno en forma de péntadas isotácticas (mmmm) mayor del 95%.

55 En el documento WO 2008/017525 A1, se describen copolímeros de 1-buteno, que contienen: a) desde el 1 hasta el 7% en moles de unidades derivadas de etileno, y b) desde el 3 hasta el 20% en moles de unidades derivadas de una o más  $\alpha$ -olefina(s) que tienen la fórmula general H<sub>2</sub>C=CHR, en la que R es metilo o un radical alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado. Los copolímeros tienen una distribución de peso molecular con una razón (I) de menos de o igual a 4 y una razón molar (b)/(a) de más de o igual a 2,3.

60 El documento EP 1 477 499 A1, entre otros, describe un polímero de 1-buteno que satisface los siguientes (1), (2) y o bien (3) o bien (3') y un adhesivo de fusión en caliente que contiene el polímero. (1) La viscosidad intrínseca [ $\eta$ ], tal como se mide en disolvente de tetralina a 135°C, es de 0,01 a 0,5 dl/g. (2) El polímero es una resina cristalina que tiene un punto de fusión (Tf -D) de 0 a 100°C, definiéndose el punto de fusión como la parte superior del pico observado en el lado de temperatura más alta en una curva endotérmica de fusión obtenida con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) en una prueba, en la que una muestra se mantiene en una atmósfera de nitrógeno a

-10°C durante 5 min y luego se calienta a una velocidad de 10°C/min. (3) El índice de estereoregularidad  $\{(mmmm)/(mmrr + rmmr)\}$  es de 30 o menor. (3') El contenido de mesopéntadas (mmmm) determinado a partir de un espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) es del 68 al 73%.

## 5 Lista de referencias

### Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: JP-A-H11-221884

10

Bibliografía de patente 2: JP-A-H11-245355

### Sumario de la invención

#### 15 Problema técnico

La presente invención propone composiciones destinadas a resolver estos problemas. En detalle, la invención proporciona composiciones adecuadas como sellantes o sellantes de fácil pelado que pueden formarse fácilmente con una resistencia al termosellado a baja temperatura controlada dentro de un determinado intervalo definido en virtud de la selección de un copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina específico.

20

#### Solución al problema

La presente invención tiene los siguientes aspectos.

25

(1) Un aspecto de la invención reside en una composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina que incluye:

de 99 a 1 partes en masa de al menos un polímero de olefina (X) seleccionado de polímeros de propileno (X-1) que contienen el 50% en moles o más de polímeros de propileno y etileno (X-2) que contienen el 50% en moles o más de etileno; y

30

de 1 a 99 partes en masa de un copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) que contiene del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas C5 a C12 (en el que el total del 1-buteno y la una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas C5 a C12 es del 100% en moles), que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,0 a 3,5 y que tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a -10°C de no más del 3% en masa [en el que el total del polímero de olefina (X) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la composición es de 100 partes en masa].

35

(2) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (1), el polímero de olefina (X) es preferiblemente uno o más polímeros seleccionados de polímeros de propileno (X-1).

40

(3) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (2), el polímero de propileno (X-1) es preferiblemente uno o más polímeros seleccionados de copolímeros al azar de propileno.

45

(4) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (1), el polímero de olefina (X) es preferiblemente uno o más polímeros seleccionados de polímeros de etileno (X-2).

(5) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (1), el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) es preferiblemente al menos uno o más copolímeros seleccionados de copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1) que contienen del 99,9 al 85% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 15% en moles de etileno [en la que el total del 1-buteno y el etileno es del 100% en moles] y copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2) que contienen del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de propileno (en la que el total del 1-buteno y el propileno es del 100% en moles).

50

(6) En la composición descrita en (1), el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) preferiblemente tiene una isotacticidad en péntada (mmmm) de no más del 80%.

55

(7) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (1), el polímero de etileno (X-2) es preferiblemente uno o más polímeros seleccionados de polietilenos de baja densidad y alta presión y polietilenos lineales de baja densidad.

60

(8) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (5), es preferible que el polímero de olefina (X) sea un polímero de propileno (X-1) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) sea un copolímero de 1-buteno/etileno (Y-1).

65

(9) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (5), el copolímero de 1-buteno/etileno (Y-1) es un copolímero de 1-buteno/etileno que tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a  $-10^{\circ}\text{C}$  de no más del 3% en masa.

5 (10) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (5), es preferible que el polímero de olefina (X) sea un polímero de propileno (X-1) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) sea un copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2).

10 (11) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (5), el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2) es un copolímero de 1-buteno/propileno que tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a  $-10^{\circ}\text{C}$  de no más del 3% en masa.

15 (12) En la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina descrita en (5), es preferible que la cantidad de elución total usando o-diclorobenceno a temperaturas de no más de  $[\text{Ts}]^{\circ}\text{C}$  sea del 1,0% en masa al 5,0% en masa en la que  $[\text{Ts}]$  está caracterizada por la ecuación:  $[\text{Ts}] = [\text{C4}] - 60$ , en la que  $[\text{C4}]$  es la proporción en % en moles de 1-buteno en el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2).

20 (13) Otro aspecto de la invención reside en un copolímero de 1-buteno/etileno que incluye del 99,9 al 85% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 15% en moles de etileno (en el que el total del 1-buteno y el etileno es del 100% en moles), que tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 1,0 a 3,5 y que tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a  $-10^{\circ}\text{C}$  de no más del 3% en masa.

25 (14) Otro aspecto de la invención reside en un copolímero de 1-buteno/propileno que incluye del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de propileno (en el que el total del 1-buteno y el propileno es del 100% en moles), que tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 1,0 a 3,5 y que tiene una cantidad de elución total usando o-diclorobenceno a temperaturas de no más de  $[\text{Ts}]^{\circ}\text{C}$  del 1,0% en masa al 5,0% en masa en la que  $[\text{Ts}]$  está caracterizada por la ecuación:  $[\text{Ts}] = [\text{C4}] - 60$ , en la que  $[\text{C4}]$  es la proporción en % en moles de 1-buteno en el copolímero.

30 (15) El copolímero de 1-buteno/propileno descrito en (14) preferiblemente tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a  $-10^{\circ}\text{C}$  de no más del 3% en masa.

### Efectos ventajosos de la invención

35 Cuando se usan en películas de envasado, las composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención no sólo muestran excelentes propiedades de termosellado a baja temperatura sino también que están libres de pegajosidad. Con las composiciones de la invención, es posible controlar la resistencia al termosellado en un intervalo fijo cuando tiene lugar el termosellado a bajas temperaturas, y también reducir el cambio en la resistencia al termosellado con el tiempo. En las aplicaciones de envasado, la invención hace posible controlar fácilmente la fuerza requerida para abrir los paquetes en un intervalo fijo, y también hace posible diseñar paquetes de alto rendimiento.

### Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 es una vista que ilustra las dependencias de la resistencia al termosellado sobre la temperatura de termosellado en los ejemplos.

La figura 2 es una vista que ilustra las dependencias de la resistencia al termosellado sobre la temperatura de termosellado en los ejemplos.

### 50 Descripción de las realizaciones

#### Polímeros de olefina (X)

55 El polímero de olefina (X) es uno de los componentes presentes en la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención. Este polímero es al menos uno o más seleccionados de polímeros de propileno (X-1) y/o polímeros de etileno (X-2).

#### Polímeros de propileno (X-1)

60 Los polímeros de propileno (X-1) en la invención contienen el 50% en moles o más de propileno. Pueden usarse homopolímeros de propileno o copolímeros que contienen el 50% en moles o más de propileno. Los ejemplos de los copolímeros de propileno incluyen copolímeros al azar y copolímeros de bloque. Los ejemplos de monómeros copolimerizados con propileno incluyen  $\alpha$ -olefinas distintas de propileno. Puede usarse una o más de tales  $\alpha$ -olefinas según se requiera.

65

El límite inferior de la proporción de propileno en el copolímero es del 50% en moles, preferiblemente del 75% en moles, y más preferiblemente del 80% en moles, y el límite superior de la misma es del 100% en moles, preferiblemente del 99,5% en moles, y más preferiblemente del 99% en moles. El límite inferior de la proporción del/de los monómero(s) de  $\alpha$ -olefina distinta de propileno es del 0% en moles, preferiblemente del 0,5% en moles, y más preferiblemente del 1% en moles, y el límite superior de los mismos es del 50% en moles, preferiblemente del 25% en moles, y más preferiblemente del 20% en moles. Los ejemplos de estas proporciones son de tal manera que la proporción de propileno es del 50 al 100% en moles, preferiblemente del 75 al 99,5% en moles, y más preferiblemente del 80 al 99% en moles, y la proporción de la(s)  $\alpha$ -olefina(s) distinta(s) de propileno es del 0 al 50% en moles, preferiblemente del 0,5 al 25% en moles, y más preferiblemente del 1 al 20% en moles (en la que el total del propileno y la(s)  $\alpha$ -olefina(s) distinta(s) de propileno es del 100% en moles).

Los ejemplos de las  $\alpha$ -olefinas que van a copolimerizarse con propileno incluyen  $\alpha$ -olefinas que tienen de 2 ó 4 a 20 átomos de carbono tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno.

La MFR (medida a 230°C bajo una carga de 2,16 kg) del polímero de propileno (X-1) no está particularmente limitada siempre que la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina obtenida mezclando el polímero con el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) descrito más adelante pueda formarse en películas. Sin embargo, la MFR es preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min, y particularmente, de manera preferible de 0,5 a 8 g/10 min. Cuando la MFR se encuentra dentro de estos valores, la formabilidad de películas es buena. El punto de fusión (Tf) es de manera deseable de 100°C o superior y es de manera deseable de 165°C o inferior. En particular, el punto de fusión es de manera deseable desde 120°C hasta 150°C.

Los ejemplos específicos de los polímeros de propileno (X-1) en la invención incluyen copolímeros de propileno, copolímeros al azar de propileno-etileno, copolímeros al azar de propileno/1-buteno, copolímeros al azar de propileno/1-buteno/etileno, copolímeros al azar de propileno/1-hexeno, copolímeros al azar de propileno/3-metil-1-buteno y copolímeros al azar de propileno/4-metil-1-penteno. Los polímeros de propileno (X-1) pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más. En particular, los polímeros preferidos son copolímeros al azar de propileno y al menos una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen de 5 a 20 átomos de carbono.

Los polímeros de propileno (X-1) en la invención pueden producirse mediante cualquiera de los diversos métodos de producción conocidos, por ejemplo, polimerizando el/los monómero(s) mediante métodos de polimerización conocidos tales como métodos en fase gas, métodos en masa y métodos en suspensión en presencia de catalizadores conocidos tales como catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno.

#### Polímeros de etileno (X-2)

El polímero de etileno (X-2) en la invención contiene el 50% en moles o más de etileno. El polímero de etileno (X-2) puede ser un homopolímero etileno o un copolímero que contiene el 50% en moles o más de etileno. Los ejemplos de los copolímeros incluyen copolímeros al azar y copolímeros de bloque. Un monómero copolimerizado con etileno es una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.

En los copolímeros de etileno (X-2), en particular, en el caso de copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, el límite inferior de la proporción de etileno es del 50% en moles, preferiblemente del 75% en moles, y más preferiblemente del 90% en moles, y el límite superior de la misma es del 99,9% en moles, y preferiblemente del 99% en moles. El límite inferior de la proporción del/de los monómero(s) de  $\alpha$ -olefina es del 0,1% en moles, y preferiblemente del 1% en moles, y el límite superior de la misma es del 50% en moles, preferiblemente del 25% en moles, y más preferiblemente del 10% en moles. Los ejemplos de estas proporciones son de tal manera que la proporción de etileno es del 50 al 99,9% en moles y la proporción de la(s)  $\alpha$ -olefina(s) es del 0,1 al 50% en moles, preferiblemente de tal manera que la proporción de etileno es del 75 al 99,9% en moles y la proporción de la(s)  $\alpha$ -olefina(s) es del 0,1 al 25% en moles, y más preferiblemente de tal manera que la proporción de etileno es del 90 al 99% en moles y la proporción de la(s)  $\alpha$ -olefina(s) es del 1 al 10% en moles (en la que el total del etileno y la(s)  $\alpha$ -olefina(s) es del 100% en moles).

Los ejemplos específicos de los polímeros de etileno (X-2) en la invención incluyen homopolímeros y copolímeros de etileno. El copolímero incluye copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente con  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, y preferiblemente incluye copolímeros al azar.

La MFR (medida a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) del polímero de etileno (X-2) en la invención no está particularmente limitada siempre que la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina obtenida mezclando el polímero con el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) descrito más adelante pueda formarse dando películas. Sin embargo, la MFR es preferiblemente de 0,1 a 50 g/10 min, y más preferiblemente de 0,1 a 20 g/10 min.

En los copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, los ejemplos de las  $\alpha$ -olefinas que van a copolimerizarse con etileno

incluyen  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno.

5 Los ejemplos específicos de los polímeros de etileno (X-2) en la invención incluyen polietilenos de baja densidad y alta presión, polietilenos lineales de baja densidad tales como copolímeros al azar de etileno/propileno, copolímeros al azar de etileno/1-buteno, copolímeros al azar de etileno/1-hexeno y copolímeros al azar de etileno/1-octeno, y polietilenos de alta densidad. Los polímeros de etileno (X-2) en la invención pueden usarse de manera individual, o pueden usarse dos o más.

10 Los polímeros de etileno (X-2) en la invención pueden producirse mediante cualquiera de los diversos métodos de producción conocidos, por ejemplo, mediante los así denominados métodos de producción de polietileno de alta presión o mediante la copolimerización del/de los monómero(s) mediante métodos de polimerización conocidos tales como métodos en fase gas, métodos en masa y métodos en suspensión en presencia de catalizadores conocidos tales como catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno.

#### 15 Copolímeros de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y)

El copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) es uno de los componentes presentes en la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención. Este copolímero contiene del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas C5 a C12 (en la que el total del 1-buteno y la una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y olefinas C5 a C12 es del 100% en moles), y tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,0 a 3,5. En este caso, las  $\alpha$ -olefinas incluyen 1-buteno, y una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y olefinas C5 a C12. Los ejemplos de las  $\alpha$ -olefinas que tienen de 5 a 12 átomos de carbono incluyen 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno.

25 Los ejemplos específicos de los copolímeros de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención incluyen copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1), copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2), copolímeros de 1-buteno/1-penteno, copolímeros de 1-buteno/1-hexeno, copolímeros de 1-buteno/etileno/propileno, copolímeros de 1-buteno/etileno/1-penteno, copolímeros de 1-buteno/propileno/1-penteno y copolímeros de 1-buteno/etileno/1-hexeno. Los ejemplos de los tipos de copolímeros incluyen copolímeros de bloque y copolímeros al azar. De estos copolímeros, son preferibles los copolímeros al azar.

30 El copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención tiene de manera deseable una isotacticidad en pñtada de no más del 80%, preferiblemente del 85 al 95%, más preferiblemente del 88 al 94%, y todavía más preferiblemente del 88,0 al 93,0%. Cuando la isotacticidad en pñtada se encuentra dentro de este intervalo, las propiedades de formación y las mejoras en las propiedades son buenas.

35 La isotacticidad en pñtada (mmmm) del copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención se define como las estructuras en las que cinco unidades de 1-buteno continuas tienen grupos etilo de cadena lateral en el mismo lado, en el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) que se supone que tiene una cadena extendida en zigzag. Suponiendo que estas estructuras dan lugar a un pico con un desplazamiento químico máximo de pico de 27,50 ppm, la isotacticidad en pñtada se calcula a partir de la siguiente ecuación en la que S es el área del pico con un máximo de pico a 27,50 ppm, y S' es el área total de los picos que aparecen en el intervalo de 27,35 ppm a 26,30 ppm.

$$45 \quad (\text{mmmm}) = S / (S + S') \times 100 (\%)$$

En este caso, los principales picos que aparecen en el intervalo de 27,35 ppm a 26,30 ppm se asignan a mmmr (27,35 ppm), mmrr y rmmr (27,15 ppm) y mrrm (26,32 ppm).

50 La espectrometría de  $^{13}\text{C}$ -RMN se realiza con el siguiente aparato y en las siguientes condiciones.

El aparato usado es un aparato de resonancia magnética nuclear ECP500 fabricado por JEOL Ltd. El disolvente es un disolvente de mezcla de o-diclorobenceno/benceno deuterado (razón de volumen: 80/20). La concentración de la muestra es 50 mg/0,6 ml. La temperatura de medición es de 120°C. El núcleo observado es  $^{13}\text{C}$  (125 MHz). La secuencia es desacoplamiento de protón de pulso único. El ancho de pulso es de 4,7  $\mu\text{s}$  (pulso de 45°). El tiempo de repetición es de 5,5 s. El número de barridos es de al menos 10.000. El desplazamiento químico de referencia, 0 ppm, es la señal de carbono de tetrametilsilano (TMS). En este caso, la señal asignada a los grupos metileno en las cadenas laterales del buteno se observa normalmente cerca de 27,50 ppm.

60 En el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención, es preferible que la proporción de regioerrores mediante inserciones 4,1 en relación con todos los monómeros de 1-buteno sea de menos del 0,1%. Las inserciones 4,1 de monómeros de 1-buteno en la cadena molecular puede dar como resultado una resistencia mecánica insuficiente.

Por ejemplo, las inserciones 4,1 en el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención pueden identificarse

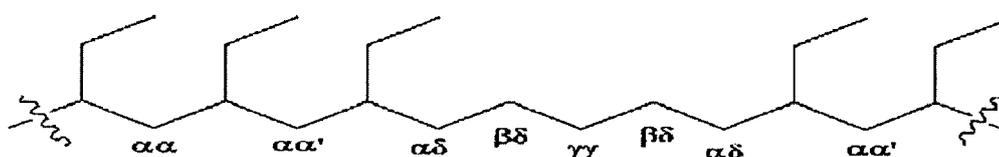
según un método informado por V. Busico *et al.* en *Macromol. Rapid. Commun.*, 16, 269 (1995). La proporción puede calcularse a partir de la siguiente ecuación basándose en las intensidades de los picos de la cadena principal  $\gamma\gamma$  (31,1 ppm), la cadena principal  $\alpha\alpha$  (40,2 ppm) y la cadena principal  $\alpha\alpha'$  (39,6 ppm).

$$\left( \text{Contenido de inserciones } 4,1 \right) = \left[ I_{\gamma\gamma} / (I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\alpha'} + 2 \times I_{\gamma\gamma}) \right]$$

$$\times 100 (\%)$$

En la ecuación anterior,  $I_{\gamma\gamma}$ ,  $I_{\alpha\alpha}$  e  $I_{\alpha\alpha'}$  indican las intensidades de pico de la cadena principal  $\gamma\gamma$  (31,1 ppm), la cadena principal  $\alpha\alpha$  (40,2 ppm) y la cadena principal  $\alpha\alpha'$  (39,6 ppm), respectivamente.

[Fórm. quím. 1]



En el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención, el punto de fusión (Tf) medido con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) es preferiblemente de no más de 60°C, y es preferiblemente no más de 120°C. El punto de fusión (Tf) se mide mediante el siguiente método. El punto de fusión (Tf) medido por el siguiente método es Tf-I.

El punto de fusión del copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención se mide de la siguiente manera. Con un calorímetro diferencial de barrido (DSC), se calienta el copolímero desde temperatura ambiente (generalmente 23°C) hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Después de mantenerse a 200°C durante 5 minutos, se enfría el copolímero hasta temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se le deja reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 10 días. Después de eso, el copolímero se enfría desde temperatura ambiente hasta -50°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -50°C durante 5 minutos. A continuación, la muestra se calienta desde -50°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mientras se registra una curva de fusión. De los picos de fusión registrados, el pico más grande se obtiene como el punto de fusión (Tf-I).

En el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención, la razón del peso molecular promedio en peso (Mw) con respecto al peso molecular promedio en número (Mn), (Mw/Mn), medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) es tal que el límite inferior es de 1,0 y el límite superior es de 3,5. Además, el límite superior es preferiblemente de 3,0. Valores grandes de Mw/Mn son desventajosos para que el polímero muestre propiedades mecánicas tales como tenacidad.

En el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención, el límite inferior del peso molecular promedio en peso (Mw) es preferiblemente  $2 \times 10^5$  y el límite superior del mismo es preferiblemente  $7 \times 10^5$ . Más preferiblemente, el límite inferior es de  $3 \times 10^5$  y el límite superior es de  $6 \times 10^5$ .

En el copolímero de buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención, la velocidad de flujo del fundido (MFR) (190°C, 2,16 kg) es preferiblemente tal que el límite inferior es de 0,1 g/10 min y el límite superior es de 50 g/10 min. Más preferiblemente, el límite superior es de 20 g/10 min. Cuando la velocidad de flujo del fundido se encuentra dentro de este intervalo, la formabilidad de películas es buena.

La cantidad de elución del copolímero de buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) de la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la presente invención usando o-diclorobenceno a -10°C es no más del 3% en masa, y más preferiblemente no más del 2% en masa. Una composición obtenida mezclando el copolímero de buteno/ $\alpha$ -olefina que tiene la cantidad de elución anterior con el polímero de olefina (X) aún muestra propiedades de termosellado mejoradas a baja temperatura y también formabilidad mejorada.

Los copolímeros preferidos de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención son copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1) y copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2).

#### 50 Copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1)

Los copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1) en la invención contienen preferiblemente 1-buteno a del 99,9 al 85% en moles, y más preferiblemente del 99 al 95% en moles, y etileno a del 0,1 al 15% en moles, y más preferiblemente del

1 al 5% en moles (en los que el total del 1-buteno y el etileno es del 100% en moles).

5 En los copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1) en la invención, la razón del peso molecular promedio en peso (Mw) con respecto al peso molecular promedio en número (Mn), (Mw/Mn), medida mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) es tal que el límite inferior es de 1,0 y el límite superior es de 3,5. Además, el límite superior es preferiblemente 2,5. Valores grandes de Mw/Mn son desventajosos para que el polímero muestre propiedades mecánicas tales como tenacidad.

10 Copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2)

Los copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2) en la invención contienen preferiblemente 1-buteno a del 99,9 al 70% en moles, y más preferiblemente del 95 al 70% en moles, y propileno a del 0,1 al 30% en moles, y más preferiblemente del 5 al 30% en moles (en los que el total del 1-buteno y el propileno es del 100% en moles).

15 En los copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2) en la invención, es preferible que la cantidad de elución total (unidad: % en masa, a continuación en el presente documento a veces escrita como %) a temperaturas de no más de [Ts]°C sea del 1,0% al 5,0%, en los que [Ts] está caracterizada por la ecuación:

$$[Ts] = [C4] - 60.$$

20 [C4] es la proporción en % en moles de 1-buteno. Esta cantidad de elución total es ventajosa en que se obtienen excelentes efectos no sólo en propiedades de termosellado a baja temperatura sino también en formabilidad en diversas aplicaciones descritas más adelante.

25 Cuando el contenido de propileno en el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2) en la invención está en el intervalo del 0,1 al 20% en moles, es deseable que la cantidad de elución total a temperaturas de no más de [Ts]°C sea del 1,0% en masa al 5,0% en masa, preferiblemente del 1,0 al 4,5% en masa, y más preferiblemente del 2,5 al 4,5% en masa, en la que [Ts] está caracterizada por la ecuación: [Ts] = [C4] - 60 en la que [C4] es la proporción en % en moles de 1-buteno en el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2).

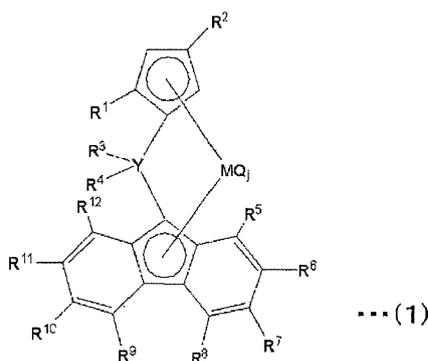
30 Cuando el contenido de propileno en el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2) es desde más del 20% en moles hasta el 30% en moles, el copolímero preferiblemente cumple [C4] - 5 > Tf-II, o el copolímero es preferiblemente tal que Tf-II no se detecta sustancialmente.

35 En este caso, Tf-II se mide de la siguiente manera. Con un calorímetro diferencial de barrido (DSC), se calienta el copolímero desde temperatura ambiente (generalmente 23°C) hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Después de mantenerse a 200°C durante 5 minutos, se enfría el copolímero desde 200°C hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 20°C/min y se mantiene a 0°C durante 5 minutos. Después de eso, se calienta la muestra desde 0°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min mientras se registra una curva de fusión. La temperatura correspondiente al pico más grande de los puntos de fusión registrados se obtiene como Tf-II.

40 Métodos para producir copolímeros de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y)

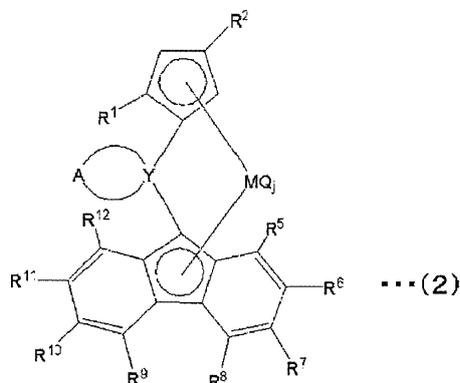
45 Por ejemplo, los copolímeros de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención pueden obtenerse polimerizando los monómeros mediante métodos de polimerización conocidos tales como métodos en fase gas, métodos en masa y métodos en suspensión en presencia de catalizadores tales como catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno. En particular, los copolímeros se producen de manera deseable mediante polimerización usando un compuesto de metalloceno representado por la fórmula general (1) o (2) a continuación.

[Fórm. quím. 2]



50

[Fórm. quím. 3]



(En las fórmulas,  $R^2$  se selecciona de grupos de hidrocarburo y grupos de hidrocarburo que contienen silicio;  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se seleccionan de hidrógeno, grupos de hidrocarburo y grupos de hidrocarburo que contienen silicio, y pueden ser iguales o diferentes entre sí; sustituyentes adyacentes de  $R^5$  a  $R^{12}$  pueden estar unidos entre sí para formar un anillo; A es un grupo de hidrocarburo divalente de 2 a 20 átomos de carbono que puede incluir un enlace parcialmente insaturado y/o un anillo aromático; A puede incluir dos o más estructuras de anillo que incluyen el anillo formado entre A e Y; M es un metal seleccionado del grupo IV de la tabla periódica; Y es carbono o silicio; Q es un halógeno, un grupo de hidrocarburo, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse a través de un par libre de electrones, y puede ser iguales o diferentes cuando son varios; y j es un número entero de 1 a 4.)

En la fórmula general (1) o (2),  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  y  $R^{12}$  se seleccionan de hidrógeno, grupos de hidrocarburo y grupos de hidrocarburo que contienen silicio, y pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los grupos de hidrocarburo preferidos son grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono. Los grupos de hidrocarburo pueden incluir una o más estructuras de anillo. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo, sec-butilo y terc-butilo.

Los grupos de hidrocarburo que contienen silicio preferidos son grupos alquilsililo y grupos arilsililo que tienen de 1 a 4 átomos de silicio y de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen trimetilsililo, terc-butildimetilsililo y trifenilsililo.

Preferiblemente,  $R^2$  es un grupo de hidrocarburo o grupo de hidrocarburo que contiene silicio estéricamente voluminoso, concretamente, un sustituyente secundario o terciario, y es más preferiblemente un sustituyente que tiene 4 o más átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los grupos de hidrocarburo incluyen isopropilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo, sec-butilo, terc-butilo y 1,1-dimetilbutilo. Terc-butilo es particularmente preferible. Los ejemplos de los grupos de hidrocarburo que contienen silicio incluyen compuestos correspondientes a los compuestos anteriores excepto que parte o todos los átomos de carbono se reemplazan por átomos de silicio.

Los sustituyentes adyacentes de  $R^5$  a  $R^{12}$  en el anillo de fluoreno pueden unirse entre sí para formar anillos. Los ejemplos de tales grupos de fluorenilo sustituido incluyen benzofluorenilo y dibenzofluorenilo. Para una síntesis fácil, los sustituyentes  $R^5$  a  $R^{12}$  en el anillo de fluoreno son preferiblemente simétricos, concretamente,  $R^5 = R^{12}$ ,  $R^6 = R^{11}$ ,  $R^7 = R^{10}$  y  $R^8 = R^9$ . Las estructuras más preferidas son fluoreno no sustituido, fluoreno 3,6-disustituido, fluoreno 2,7-disustituido y fluoreno 2,3,6,7-tetrasustituido. En este caso, la posición 3, la posición 6, la posición 2 y la posición 7 en el anillo de fluoreno corresponden a  $R^7$ ,  $R^{10}$ ,  $R^6$  y  $R^{11}$ , respectivamente.

En la fórmula general (1),  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan de hidrógeno, grupos de hidrocarburo y grupos de hidrocarburo que contienen silicio, y pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los ejemplos específicos de los grupos de hidrocarburo preferidos incluyen los anteriormente mencionados en el presente documento. Y es carbono o silicio. En el caso de la fórmula general (1),  $R^3$  y  $R^4$  se unen a Y para formar un grupo metileno sustituido o un grupo silileno sustituido como un puente. Los ejemplos específicos de estructuras preferidas incluyen metileno, dimetilmetileno, diisopropilmetileno, metil-terc-butilmetileno, dicitclohexilmetileno, metilciclohexilmetileno, metilfenilmetileno, difenilmetileno, dimetilsilileno y diisopropilsilileno. Más preferiblemente, Y es carbono.

Cuando  $R^2$  en la fórmula general (1) o (2) es un grupo terc-butilo,  $R^1$  es preferiblemente un grupo metilo o etilo, y es preferiblemente un grupo metilo. En este caso,  $R^3$  y  $R^4$  en la fórmula general (1) son grupos metilo o fenilo, y son preferiblemente grupos metilo. Además,  $R^3$  y  $R^4$  son preferiblemente iguales entre sí. Cuando  $R^2$  y  $R^1$  en la fórmula

general (1) son un grupo terc-butilo y un grupo metilo, respectivamente, R<sup>5</sup> a R<sup>12</sup> pueden ser hidrógeno.

Los compuestos preferidos son tales que cuando R<sup>2</sup> y R<sup>1</sup> en la fórmula general (1) son un grupo terc-butilo y un grupo etilo, respectivamente, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>12</sup> son hidrógeno, y R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son grupos terc-butilo.

En la fórmula general (2), Y está unido al grupo de hidrocarburo A divalente de 2 a 20 átomos de carbono que puede incluir un enlace parcialmente insaturado y/o un anillo aromático, formando de ese modo una estructura tal como un grupo cicloalquilideno o un grupo ciclometileno. Los ejemplos específicos de estructuras preferidas incluyen ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno y ciclohexilideno.

En las fórmulas generales (1) y (2), M es un metal seleccionado del grupo IV en la tabla periódica, con ejemplos de M incluyendo titanio, circonio y hafnio. Q es un halógeno, un grupo de hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse a través de un par libre de electrones, y pueden ser iguales o diferentes cuando son varios. Los ejemplos específicos de los halógenos incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los ejemplos específicos de los grupos de hidrocarburo incluyen los anteriormente mencionados en el presente documento. Los ejemplos específicos de los ligandos aniónicos incluyen grupos alcoxilo tales como metoxilo, terc-butoxilo y fenoxilo; grupos carboxilato tales como acetato y benzoato; y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato. Los ejemplos específicos de los ligandos neutros capaces de coordinarse a través de un par libre de electrones incluyen compuestos organofosforados tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina; y éteres tales como tetrahidrofurano, dietiléter, dioxano y 1,2-dimetoxietano. Cuando son varios, Q pueden ser el mismo o diferente, pero es preferible que al menos uno sea un halógeno o un grupo alquilo.

Un componente (B) es cualquiera de los compuestos oxigenados de organoaluminio (B-1), compuestos (B-2) capaces de reaccionar con el compuesto de metaloceno (A) para formar un par iónico, y al menos un compuesto (B-3) seleccionado de compuestos de organoaluminio. Además, se usa un portador particulado (C) según sea necesario.

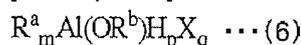
Los compuestos oxigenados de organoaluminio (B-1) pueden ser cualquier aluminóxano conocido.

Los ejemplos de los compuestos (B-2) capaces de reaccionar con el compuesto de metaloceno (A) para formar un par iónico (a continuación en el presente documento, a veces denominados "compuestos iónicos") incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano descritos en bibliografía tal como el documento JP-A-H01-501950 y el documento JP-A-2004-51676. También pueden usarse heteropolícompuestos e isopolícompuestos.

Los ejemplos específicos incluyen trifenilboro, tris(o-tolil)boro, tris(p-tolil)boro, tris(3,5-dimetilfenil)boro, trimetilboro, triisobutilboro; compuestos que tienen un grupo haloarilo tales como compuestos que tienen un grupo fluoroarilo, por ejemplo, tris(4-fluorofenil)boro, tris(3,5-difluorofenil)boro, tris(4-fluorometilfenil)boro y tris(pentafluorofenil)boro; y trifluoroboro.

Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio (B-3) que son los componentes de los catalizadores de polimerización de olefinas incluyen compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general (6) a continuación.

[Fórm. quím. 4]



(En la fórmula, R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí e indican grupos de hidrocarburo que tienen de 1 a 15, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; X es un átomo de halógeno; m es 0 < m ≤ 3; n es 0 ≤ n < 3; p es 0 ≤ p < 3; q es 0 ≤ q < 3; y m + n + p + q = 3). Los ejemplos específicos de tales compuestos de organoaluminio incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de diisopropilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio, y alcóxidos de alquilaluminio tales como metóxido de isobutilaluminio y etóxido de isobutilaluminio.

Los compuestos de organoaluminio (B-3) preferidos incluyen tri-n-alquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio y trioctilaluminio, y tri-alquilaluminios ramificados tales como triisobutilaluminio. En particular, se usan preferiblemente trimetilaluminio y triisobutilaluminio.

En la invención, el copolímero de 1-buteno/α-olefina puede producirse mediante cualquier método de polimerización en fase líquida tal como polimerización en disolución y polimerización en suspensión, y métodos de polimerización en fase gas. En los métodos de polimerización en fase líquida, pueden usarse disolventes de hidrocarburos inertes. Los ejemplos específicos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano y decano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; y mezclas de estos disolventes. La polimerización en masa puede realizarse en la que las propias olefinas que incluyen 1-buteno se usan como disolvente.

- 5 En la producción del copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención, puede adoptarse la denominada polimerización multietapa en la que las condiciones de polimerización se cambian de manera gradual. Por ejemplo, puede obtenerse un copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) que tiene diversas distribuciones de peso molecular realizando la polimerización por etapas en dos condiciones con diferentes velocidades de suministro de hidrógeno. Además, puede obtenerse un copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) con una distribución de composición controlada realizando la homopolimerización de 1-buteno y la copolimerización de 1-buteno y otra olefina de una manera gradual.
- 10 En la polimerización, el componente (A) se usa normalmente en una cantidad de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$  moles, y preferiblemente de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  moles en cuanto al átomo de metal del grupo IV en la tabla periódica, por litro del volumen de reacción. El componente (B-1) se usa normalmente en una cantidad tal que la razón molar del componente (B-1) con respecto al átomo de metal de transición (M) en el componente (A) [(B-1)/M] es de 0,01 a 5000, y preferiblemente de 0,05 a 2000. El componente (B-2) se usa normalmente en una cantidad tal que la razón molar del componente (B-2) con respecto al átomo de metal de transición (M) en el componente (A) [(B-2)/M] es de 1 a 10, y preferiblemente de 1 a 5. El componente (B-3) se usa normalmente en una cantidad tal que la razón molar del componente (B-3) con respecto al átomo de metal de transición (M) en el componente (A) [(B-2)/M] es de 10 a 5000, y preferiblemente de 20 a 2000.
- 20 La temperatura de polimerización está normalmente en el intervalo de  $-50$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $0$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , y más preferiblemente de  $20$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . Temperaturas de polimerización excesivamente bajas tienden a ser desventajosas en la industria en vista de aspectos tales como actividad de polimerización por unidad de cantidad de catalizador, y eficiencia de recuperación de calor.
- 25 La presión de polimerización es normalmente desde presión normal hasta una presión manométrica de  $10$  MPa, y preferiblemente desde presión normal hasta una presión manométrica de  $5$  MPa. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo de forma discontinua, semicontinua o continua. La polimerización puede llevarse a cabo en dos o más etapas en diferentes condiciones de reacción.
- 30 Puede añadirse hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular del copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina producido por la polimerización así como para controlar la actividad de polimerización. La cantidad de hidrógeno es de manera apropiada de aproximadamente  $0,001$  a  $100$  NL por kg de las olefinas.

#### 35 Composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina

- 35 La composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención incluye el polímero de olefina (X) en una cantidad de  $99$  a  $1$  partes en masa, preferiblemente de  $95$  a  $10$  partes en masa, más preferiblemente de  $92,5$  a  $30$  partes en masa, y todavía más preferiblemente de  $92,5$  a  $55$  partes en masa, y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en una cantidad de  $1$  a  $99$  partes en masa, preferiblemente de  $5$  a  $90$  partes en masa, más preferiblemente de  $7,5$  a  $70$  partes en masa, y todavía más preferiblemente de  $7,5$  a  $45$  partes en masa [(X) + (Y) =  $100$  partes en masa].
- 40 La MFR ( $190^{\circ}\text{C}$ ,  $2,16$  kg carga) de la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención no está particularmente limitada siempre que la composición pueda formarse dando películas. Sin embargo, el límite inferior de la misma es preferiblemente de  $0,1$  g/10 min, y el límite superior de la misma es preferiblemente de  $50$  g/10 min. Más preferiblemente, el límite superior es de  $20$  g/10 min.
- 45 La velocidad de flujo del fundido (MFR) ( $190^{\circ}\text{C}$ ,  $2,16$  kg) del copolímero de buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención es preferiblemente tal que el límite inferior de la misma es de  $0,1$  g/10 min y el límite superior de la misma es de  $50$  g/10 min. Más preferiblemente, el límite superior es de  $20$  g/10 min. Cuando la MFR se encuentra dentro de este intervalo, la formabilidad de películas es buena.
- 50 La composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención, o el polímero de olefina (X) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) pueden contener aditivos habituales tales como antioxidantes, estabilizadores frente a la intemperie, agentes antiestáticos y agentes antiempañamiento, o polímeros según se requiera mientras se siga logrando el objeto de la invención. Mediante la adición de agentes antibloqueo y agentes antideslizamiento, la composición de la invención puede lograr mejoras en propiedades tales como elaborabilidad y manejabilidad cuando la composición se forma dando capas de termosellado, se lamina o se termosella para envasar un artículo.
- 55 La composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención se usa en diversas formas tales como películas. En particular, la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención es adecuada para la laminación sobre bases tales como películas. Es decir, la composición de la invención puede laminarse sobre diversas películas para producir películas apiladas. Las capas formadas de la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención son útiles como capas de termosellado. Además, las capas formadas de la composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención puede usarse como capas de fácil pelado.
- 60
- 65

5 Los ejemplos preferidos de las composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención incluyen composiciones en las que el polímero de olefina (X) es el polímero de propileno (X-1) y/o el polímero de etileno (X-2), composiciones en las que el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) es el copolímero de 1-buteno/etileno (Y-1) o el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2), las composiciones que incluyen el polímero de propileno (X-1) y el copolímero de 1-buteno/etileno (Y-1) o el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2), y composiciones que incluyen el polímero de etileno (X-2) y el copolímero de 1-buteno/etileno (Y-1) o el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2).

10 Las composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención que incluyen el polímero de propileno (X-1) como el polímero de olefina (X) son adecuadas como capas de termosellado para diversas películas tales como polipropileno. Tales capas de termosellado se usan en forma de películas multicapa aplicándose sobre películas tales como polipropileno mediante métodos tales como laminación. Las capas formadas de las composiciones de la invención son particularmente útiles como capas de termosellado.

15 Las capas de termosellado formadas de la composición de la invención que incluyen el polímero de propileno (X-1) muestran un excelente equilibrio entre propiedades de unión por fusión a baja temperatura y propiedades antibloqueo, y están caracterizadas por la capacidad de lograr un intervalo fijo de resistencia al termosellado en un intervalo relativamente amplio de temperaturas de calentamiento aceptables durante el termosellado (temperaturas de termosellado). Por tanto, tales capas de termosellado son ventajosas en que puede obtenerse un mayor grado de libertad en el control de la temperatura de termosellado en el envasado de artículos con el uso de las capas de termosellado.

25 Las capas (capas base) sobre las que se apilan las capas de termosellado formadas de la composición de la invención que contienen el polímero de propileno (X-1) pueden ser de cualquier material diverso normalmente usado como material de envasado. Los ejemplos de los mismos incluyen películas de poliolefina tales como películas de polipropileno, películas de polietileno, películas de polibuteno y películas de polimetilpenteno, películas de poliéster tales como tereftalatos y policarbonatos de polietileno, películas de resina termoplástica tales como películas de nailon, películas de poliestireno, películas de poli(cloruro de vinilo), películas de poli(cloruro de vinilideno), películas de poli(alcohol vinílico) y películas de copolímero de etileno/alcohol vinílico, películas de aluminio y papel. Estas capas (capas base) pueden ser películas no estiradas, o pueden ser películas estiradas tales como películas estiradas uniaxialmente y películas estiradas biaxialmente.

35 Los ejemplos de las películas apiladas incluyen estructuras de dos capas tales como capa de termosellado (capa de composición de la invención)/capa base, y estructuras de tres capas tales como capa de termosellado (capa de composición de la invención)/capa base/capa de termosellado (capa de composición de la invención). Las capas adhesivas pueden estar dispuestas entre la capa de termosellado y la capa base. Sin embargo, cuando la composición de la invención según el presente aspecto se usa para termosellar, la composición muestra buenas propiedades de unión por fusión con respecto a las resinas de poliolefina y, como consecuencia, el termosellado da como resultado una excelente resistencia al termosellado incluso en ausencia de una capa adhesiva.

40 De las capas base, las películas de poliolefina no estiradas o estiradas, en particular, las películas de polipropileno, tienen un rendimiento excelente. Las películas multicapa que incluyen estas capas base muestran un excelente equilibrio entre las propiedades de termosellado a baja temperatura y las propiedades antibloqueo usando las propiedades de las capas base. Por ejemplo, las condiciones de estiramiento pueden ser tales que las películas se estiren uniaxialmente a una razón de estiramiento de aproximadamente 2 a 10 veces, o se estiren biaxialmente a una razón de estiramiento de aproximadamente 2 a 10 veces en cada dirección.

50 Las capas de termosellado formadas de la composición de la invención que contienen el polímero de propileno (X-1) son normalmente de 1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 2  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Puede proporcionarse una, o dos o más capas diferentes (capas base), y son generalmente de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ . Cuando se necesario, pueden disponerse capas intermedias para mejorar propiedades tales como la adhesión.

55 Las películas multicapa que tienen capas de termosellado formadas de la composición de la invención que contienen el polímero de propileno (X-1) pueden producirse mediante cualquiera de los diversos métodos conocidos. Por ejemplo, pueden formarse previamente de manera separada una capa de termosellado, una capa base y opcionalmente una película para una capa intermedia y apilarse juntas. Alternativamente, los componentes tales como resinas para las respectivas capas pueden fundirse de manera separada en extrusoras y extruirse a través de una única boquilla para apilar las capas en películas multicapa mediante un método tal como extrusión de película por soplado, extrusión de película por soplado enfriada por aire en dos etapas o extrusión de película por boquilla en T. Todavía alternativamente, las películas multicapa pueden formarse apilando las respectivas capas mediante un método tal como laminación por extrusión.

65 Además, la composición de la invención que incluye el polímero de propileno (X-1) no sólo muestra excelentes propiedades de termosellado a baja temperatura sino que está libre de pegajosidad y presenta excelente transparencia, propiedades antibloqueo, aspecto y formabilidad de películas. Con la composición, es posible

controlar la resistencia al termosellado en un intervalo fijo cuando tiene lugar el termosellado a bajas temperaturas, y también reducir el cambio en la resistencia al termosellado con el tiempo. En aplicaciones de envasado, la resistencia requerida para abrir los envases puede controlarse fácilmente dentro de un determinado intervalo definido, y pueden diseñarse envases de alto rendimiento.

Las películas multicapa que tienen capas formadas de la composición de la invención que contiene el polímero de propileno (X-1) pueden usarse como diversos envases y pueden someterse a procesado tal como impresión en la superficie de las capas base según sea necesario. Por ejemplo, los envases producidos a partir de las películas multicapa pueden acomodar diversos artículos tales como pan, dulces, aperitivos, juguetes, artículos de papelería y misceláneos en una condición sellada.

En el envasado, los lados de la capa de termosellado de la película multicapa se ponen en contacto entre sí, y las partes superpuestas se termosellan mediante diversas técnicas de termosellado. Las técnicas a modo de ejemplo incluyen unión por fusión con una barra de termosellado y sellado por fusión (corte por fusión). Se requiere una resistencia al termosellado apropiada tal que los termosellos no se separen durante el almacenamiento o el transporte de los envases pero puedan abrirse fácilmente retirándolos para extraer los artículos envasados. Las capas de termosellado formadas de la composición según el presente aspecto pueden lograr diversos y apropiados niveles de resistencia al termosellado dependiendo de las temperaturas de termosellado. En virtud de esta característica, el envase puede termosellarse con resistencias al termosellado que varían de una parte a otra. Por tanto, las capas de termosellado pueden usarse en las aplicaciones anteriores.

Las composiciones de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina de la invención que incluyen el polímero de etileno (X-2) como el polímero de olefina (X) pueden usarse como capas de termosellado tal como se describió anteriormente, pero son particularmente útiles como sellantes de fácil pelado. Es decir, las películas pueden diseñarse tal que los termosellos de los envases puedan abrirse mediante una fuerza de retirada apropiada sin provocar la rotura de las películas de envasado. Por tanto, la extracción de los artículos envasados de los envases y el envasado de los artículos puede repetirse usando los sellantes de fácil pelado. Tal envasado también es ventajoso desde el punto de vista de la protección del medioambiente.

La composición de la invención que incluye el polímero de etileno (X-2) puede laminarse sobre diversas películas de manera similar a la descrita en la formación de las capas de termosellado. En este caso, las capas de la composición según el presente aspecto sirven como sellantes de fácil pelado, y la resistencia al termosellado entre el sellante y la capa base puede ser tal que el termosello no se separe durante el almacenamiento o el transporte del envase pero pueda abrirse mediante una fuerza apropiada aplicada para la extracción del artículo envasado.

Además, la superficie pelada de la capa tiene pequeños cambios, por ejemplo, rugosidad en su superficie. Y la capa tiene excelentes propiedades de diseño y ornamentales.

La composición de la invención que incluye el polímero de etileno (X-2) puede formarse de la misma manera que las capas de termosellado, puede formarse dando películas apiladas y puede usarse en aplicaciones similares.

### Ejemplos

La presente invención se describirá basándose en los ejemplos a continuación en el presente documento. Sin embargo, el alcance de la invención no se limita a tales ejemplos. Las propiedades se evaluaron de la siguiente manera.

[Viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ )] (unidad dl/g)

La viscosidad intrínseca se midió en un disolvente de decalina a 135°C.

[ $^{13}\text{C}$ -RMN]

Se usó un aparato de resonancia magnética nuclear ECP500 fabricado por JEOL Ltd.. El disolvente era una mezcla de disolventes de o-diclorobenceno/benceno deuterado (80/20% en volumen). La concentración de la muestra era de 55 mg/0,6 ml. La temperatura de medición era de 120°C. El núcleo observado era  $^{13}\text{C}$  (125 MHz). La secuencia era desacoplamiento de protón de pulso único. El ancho de pulso era de 4,7  $\mu\text{s}$  (pulso de 45°). El tiempo de repetición era de 5,5 s. El número de barridos era de al menos 10.000. El desplazamiento químico de referencia era de 27,50 ppm.

[Isotacticidad en péntada (m $^4$ m)]

Suponiendo que una péntada representada por m $^4$ m daría lugar a un pico con un desplazamiento químico máximo de 27,5 ppm, se calculó la isotacticidad en péntada (m $^4$ m) a partir de la siguiente ecuación, en la que S era el área de pico con un máximo a 27,5 ppm, y S' era el área total de los picos que aparecían en el intervalo de 27,3 ppm a 26,3 ppm. (El límite de detección era del 0,01%).

$$(mmmm) = S / (S + S') \times 100 (\%)$$

5 En este caso, los picos principales que aparecían en el intervalo de 27,3 ppm a 26,3 ppm se asignaron a mmmr (27,3 ppm), mmrr y rmmr (27,2 ppm), y mrrm (26,3 ppm).

[Proporción de regioerrores por inserciones 4,1 (contenido de inserciones 4,1)] (unidad %)

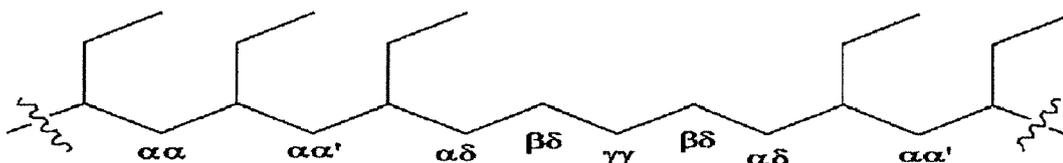
10 La proporción de regioerrores por inserciones 4,1, concretamente, el contenido de inserciones 4,1, se calculó a partir de la siguiente ecuación basándose en las intensidad de los picos de la cadena principal  $\gamma\gamma$  (31,1 ppm), la cadena principal  $\alpha\alpha$  (40,2 ppm) y la cadena principal  $\alpha\alpha'$  (39,6 ppm) en un espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

$$(\text{Contenido de inserciones 4,1}) = [I_{\gamma\gamma} / (I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\alpha'} + 2 \times I_{\gamma\gamma})]$$

$$\times 100 (\%)$$

15 En la ecuación anterior,  $I_{\gamma\gamma}$ ,  $I_{\alpha\alpha}$  e  $I_{\alpha\alpha'}$  indican las intensidades de los picos de la cadena principal  $\gamma\gamma$  (31,1 ppm), la cadena principal  $\alpha\alpha$  (40,2 ppm) y la cadena principal  $\alpha\alpha'$  (39,6 ppm), respectivamente.

[Fórm. quím. 5]



20 [Puntos de fusión (Tf-I) y (Tf-II) de polímero] (unidad °C)

El punto de fusión (Tf) del polímero se midió con calorímetro diferencial de barrido (DSC) DSC220C fabricado por Seiko Instruments Inc. Se empaquetó una muestra de 7-12 mg obtenida a partir de la polimerización en una cubeta de aluminio y se calentó desde temperatura ambiente hasta 200°C a una temperatura de calentamiento de 10°C/min.

25 Después de mantenerse a 200°C durante 5 minutos, se enfrió el polímero desde 200°C hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 20°C/min y se mantuvo a 0°C durante 5 minutos. Después de eso, se calentó la muestra desde 0°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min mientras se registraba una curva de fusión. La temperatura correspondiente al pico más grande de los puntos de fusión registrados se obtuvo como Tf-II.

30 Después de eso, se mantuvo de manera continua la muestra a 200°C durante 5 minutos y se enfrió hasta temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Se dejó en reposo la muestra en la cubeta de aluminio a temperatura ambiente durante 10 días. Después de eso, se enfrió el polímero desde temperatura ambiente hasta -50°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantuvo a -50°C durante 5 minutos. A continuación, se calentó la muestra desde -50°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min

35 mientras se registraba una curva de fusión. La temperatura correspondiente al pico más grande de los puntos de fusión registrados se obtuvo como Tf-I.

[Distribución de peso molecular] (Mw/Mn) (unidad -)

40 Cromatografía de líquidos: ALC/GPC150-C plus (equipado con un detector diferencial del índice de refracción) fabricado por Waters

Columnas: se conectaron en serie dos columnas GMH6-HT y dos columnas GMH6-GMH6-HTL fabricadas por TOSOH CORPORATION.

45 Medio de fase móvil: o-diclorobenceno

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

50 Temperatura de medición: 140°C

Preparación de una curva de calibración: usando muestras patrón de poliestireno

Concentración de la muestra: 0,10% (p/p)

Cantidad de disolución de la muestra: 500 µl

5 Se analizó el cromatograma obtenido mediante un método conocido para calcular Mw/Mn y Mz/Mw. El tiempo de medición por muestra era de 60 minutos.

(5) Cantidad de elución total (unidad % en peso)

10 La cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) se realizó en las siguientes condiciones. El contenido de componentes disueltos en el disolvente se obtuvo como la cantidad de elución total. (El límite de detección era del 0,1%).

Aparato: cromatógrafo de fraccionamiento cruzado CFC2 (fabricado por Polymer ChAR)

15 Detector: espectrofotómetro de infrarrojos IR4 (fabricado por Polymer ChAR)

Columnas de GPC: tres columnas Shodex HT-806M (fabricadas por Showa Denko K.K.)

20 Temperatura de columna de GPC: 140°C

Componente de columna: muestra patrón de poliestireno monodispersado (fabricada por TOSOH CORPORATION)

Disolución de elución: o-diclorobenceno

25 Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Concentración de la muestra: 120 mg/30 ml

30 Cantidad de inyección: 500 µl

Tiempo de enfriamiento: 160 minutos (de 140°C a -20°C, 1°C/min)

Temperaturas de elución: 45 fracciones

35 [Ejemplo de polimerización 1]

[Copolímero al azar de 1-buteno/propileno (BPR-1)]

40 En una polimerizadora continua de 300 l de volumen, se suministró n-hexano a través de un puerto de entrada a una velocidad de 9,7 l/h. A través de otro puerto de entrada, se suministró de manera continua una disolución de hexano mixta que incluía dicloruro de isopropiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienilfluorenil)circonio (catalizador principal 1), un metilaluminoxano modificado y triisobutilaluminio (concentración del catalizador principal 1 en cuanto a circonio: 0,5 mmol/l, concentración del metilaluminoxano modificado en cuanto a aluminio: 125 mmol/l, triisobutilaluminio) a una velocidad de 0,3 l/h (suministro de hexano total: 10 l/h) . Al mismo tiempo, se suministraron de manera continua 44,4 kg/h de 1-buteno, 10 kg/h de propileno y 11 NI/h de hidrógeno a través de otros puertos de entrada de la polimerizadora. Se realizó la polimerización continua de la disolución a una temperatura de polimerización de 65°C y una presión total de 1,2 MPaG con un tiempo de residencia de 0,9 horas.

50 La disolución de hexano del copolímero al azar de 1-buteno/propileno formada en la polimerizadora se calentó para retirar el hexano.

Como resultado, se obtuvo un copolímero al azar de 1-buteno/propileno a una velocidad de producción de 10,3 kg/h. En la polimerización del copolímero al azar de 1-buteno/propileno, el recorrido de polimerización fue de 69 kg/mmol-Zr. El copolímero al azar de 1-buteno/propileno obtenido tenía una MFR (190°C, 2,16 kgf) de 4,0 g/10 min y un contenido de propileno del 26,1% en moles.

55 [Ejemplo de polimerización 2]

[Copolímero al azar de 1-buteno/propileno (BPR-2)]

60 En una polimerizadora continua de 300 l de volumen, se suministró n-hexano a través de un puerto de entrada a una velocidad de 19,8 l/h. A través de otro puerto de entrada, se suministró de manera continua una disolución de hexano mixta que incluía dicloruro de isopropiliden(3-terc-butil-5-metilciclopentadienilfluorenil)circonio (catalizador principal 1), un metilaluminoxano modificado y triisobutilaluminio (concentración del catalizador principal 1 en cuanto a circonio: 0,5 mmol/l, concentración del metilaluminoxano modificado en cuanto a aluminio: 125 mmol/l, triisobutilaluminio) a una velocidad de 0,22 l/h (suministro de hexano total: 20 l/h). Al mismo tiempo, se suministraron

65

de manera continua 25,1 kg/h de 1-buteno, 2,5 kg/h de propileno y 10 NI/h de hidrógeno a través de otros puertos de entrada de la polimerizadora. Se realizó la polimerización continua de la disolución a una temperatura de polimerización de 60°C y una presión total de 0,69 MPaG con un tiempo de residencia de 1,5 horas.

- 5 La disolución de hexano del copolímero al azar de 1-buteno/propileno formada en la polimerizadora se calentó para retirar el hexano.

Como resultado, se obtuvo un copolímero al azar de 1-buteno/propileno a una velocidad de producción de 7,9 kg/h. En la polimerización del copolímero de 1-buteno/propileno, el recorrido de polimerización fue 72 kg/mmol-Zr. El copolímero al azar de 1-buteno/propileno obtenido tenía una MFR (190°C, 2,16 kgf) de 3,4 g/10 min y un contenido de propileno del 13,3% en moles.

#### [Ejemplo de polimerización 3]

- 15 [Copolímero al azar de 1-buteno/propileno (BPR-3)]

En una polimerizadora continua de 300 l de volumen, se suministró n-hexano a través de un puerto de entrada a una velocidad de 19,8 l/h. A través de otro puerto de entrada, se suministró de manera continua una disolución de hexano mixta que incluía dicloruro de difenilmetileno(2,7-di-terc-butilfluoren-9-il)(3-terc-butil-5-etilciclopentadien-1-il)circonio (catalizador principal 2), un metilaluminoxano modificado y triisobutilaluminio (concentración del catalizador principal 2 en cuanto a circonio: 0,5 mmol/l, concentración del metilaluminoxano modificado en cuanto a aluminio: 125 mmol/l, concentración de triisobutilaluminio en cuanto a aluminio: 100 mmol/l) a una velocidad de 0,23 l/h (suministro de hexano total: 20 l/h). Al mismo tiempo, se suministraron de manera continua 25,1 kg/h de 1-buteno, 2,2 kg/h de propileno y 14,0 NI/h de hidrógeno a través de otros puertos de entrada de la polimerizadora. Se realizó la polimerización continua de la disolución a una temperatura de polimerización de 50°C y una presión total de 0,59 MPaG con un tiempo de residencia de 1,6 horas.

La disolución de hexano del copolímero al azar de 1-buteno/propileno formada en la polimerizadora se calentó para retirar el hexano.

Como resultado, se obtuvo un copolímero al azar de 1-buteno/propileno a una velocidad de producción de 8,2 kg/h. En la polimerización del copolímero al azar de 1-buteno/propileno, el recorrido de polimerización fue de 71 kg/mmol-Zr. El copolímero al azar de 1-buteno/propileno obtenido tenía una MFR (190°C, 2,16 kgf) de 4,1 g/10 min y un contenido de propileno del 12,9% en moles.

#### [Ejemplo de polimerización 4]

- [Copolímero al azar de 1-buteno/etileno (BER-1)]

En una polimerizadora continua de 300 l de volumen, se suministró n-hexano a través de un puerto de entrada a una velocidad de 9,8 l/h. A través de otro puerto de entrada, se suministró de manera continua una disolución de hexano mixta que incluía dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienilfluorenil)circonio (catalizador principal 1), un metilaluminoxano modificado y triisobutilaluminio (concentración del catalizador principal 1 en cuanto a circonio: 0,5 mmol/l, concentración del metilaluminoxano modificado en cuanto a aluminio: 125 mmol/l, concentración de triisobutilaluminio en cuanto a aluminio: 100 mmol/l) a una velocidad de 0,2 l/h (suministro de hexano total: 10 l/h). Al mismo tiempo, se suministraron de manera continua 44,9 kg/h de 1-buteno, 0,11 kg/h de etileno y 3,0 NI/h de hidrógeno a través de otros puertos de entrada de la polimerizadora. Se realizó la polimerización continua de la disolución a una temperatura de polimerización de 55°C y una presión total de 0,65 MPaG con un tiempo de residencia de 1 hora.

La disolución de hexano del copolímero al azar de 1-buteno/etileno formada en la polimerizadora se calentó para retirar el hexano.

Como resultado, se obtuvo un copolímero al azar de 1-buteno/etileno a una velocidad de producción de 8,0 kg/h. En la polimerización del copolímero de 1-buteno/etileno, el recorrido de polimerización fue de 80 kg/mmol-Zr. El copolímero al azar de 1-buteno/etileno obtenido tenía una MFR (190°C, 2,16 kgf) de 0,8 g/10 min y un contenido de etileno del 1,5% en moles.

#### [Ejemplo de polimerización 5]

- 60 [Copolímero al azar de 1-buteno/etileno (BER-2)]

En una polimerizadora continua de 300 l de volumen, se suministró n-hexano a través de un puerto de entrada a una velocidad de 9,7 l/h. A través de otro puerto de entrada, se suministró de manera continua una disolución de hexano mixta que incluía dicloruro de isopropilideno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienilfluorenil)circonio (catalizador principal 1), un metilaluminoxano modificado y triisobutilaluminio (concentración del catalizador principal 1 en cuanto a

- 5 circonio: 0,5 mmol/l, concentración del metilaluminoxano modificado en cuanto a aluminio: 125 mmol/l, concentración de triisobutilaluminio en cuanto a aluminio: 100 mmol/l) a una velocidad de 0,26 l/h (suministro de hexano total: 10 l/h). Al mismo tiempo, se suministraron de manera continua 44,8 kg/h de 1-buteno, 0,16 kg/h de etileno y 10 NI/h de hidrógeno a través de otros puertos de entrada de la polimerizadora. Se realizó la polimerización continua de la disolución a una temperatura de polimerización de 65°C y una presión total de 0,65 MPaG con un tiempo de residencia de 1 hora.
- 10 La disolución de hexano del copolímero al azar de 1-buteno/etileno formada en la polimerizadora se calentó para retirar el hexano.
- 15 Como resultado, se obtuvo un copolímero al azar de 1-buteno/etileno a una velocidad de producción de 8,0 kg/h. En la polimerización del copolímero al azar de 1-buteno/etileno, el recorrido de polimerización fue de 55 kg/mmol-Zr. El copolímero al azar de 1-buteno/etileno obtenido tenía una MFR (190°C, 2,16 kgf) de 3,9 g/10 min y un contenido de etileno del 2,5% en moles.
- 20 En estos casos, los estudios implicaron los copolímeros preparados anteriormente, y copolímero al azar de 1-buteno/propileno (BPRA), copolímero al azar de 1-buteno/etileno (BER-A) y copolímero al azar de 1-buteno/etileno (BER-B) obtenidos con catalizadores de titanio convencionales en lugar de los catalizadores usados en los ejemplos de polimerización anteriores.
- 25 Las propiedades de estos polímeros se describen en la tabla 1-1, tabla 1-2 y tabla 1-3.
- BPR-1: copolímero al azar de 1-buteno/propileno: Tf-II no detectada
- 30 BPR-2: copolímero al azar de 1-buteno/propileno
- BPR-3: copolímero al azar de 1-buteno/propileno
- BER-1: copolímero al azar de 1-buteno/etileno
- 35 BER-2: copolímero al azar de 1-buteno/etileno
- BPR-A: copolímero al azar de 1-buteno/propileno
- BER-A: copolímero al azar de 1-buteno/etileno
- 40 BER-B: copolímero al azar de 1-buteno/etileno
- Además de los polímeros BPR y VER anteriores, los ejemplos y ejemplos comparativos implicaron los siguientes polímeros.
- LDPE-1: polietileno de baja densidad y alta presión; MFR (190°C) = 1 g/10 min, densidad = 922 kg/m<sup>3</sup>.
- 45 LDPE-2: polietileno de baja densidad y alta presión; MFR (190°C) = 4,7 g/10 min, Tf = 108°C.
- LLDPE: polietileno lineal de baja densidad (copolímero de etileno/1-buteno); MFR (190°C) = 2,0 g/10 min, Tf = 117°C, densidad = 919 kg/m<sup>3</sup>.
- 50 PP-1: copolímero al azar de propileno/etileno/1-buteno; MFR (230°C) = 7 g/10 min, Tf = 138°C, contenido de etileno = 2,2% en moles, contenido de 1-buteno = 1,5% en moles.
- PP-2: copolímero al azar de propileno/etileno/1-buteno; MFR (230°C) = 5,5 g/10 min, Tf = 131°C, contenido de etileno = 9,5% en moles, contenido de 1-buteno = 3,9% en moles.
- 55 PP-3: copolímero al azar de propileno/etileno/1-buteno; MFR (230°C) = 6 g/10 min, Tf = 130°C, contenido de etileno = 2,0% en moles, contenido de 1-buteno = 7,9% en moles
- PP-4: homopolímero de propileno; MFR (230°C) = 3 g/10 min, Tf = 160°C.

[Tabla 1-1]

Elementos	Unidades	BPR-1 Copolímero al azar de 1- buteno/propileno	BPR-2 Copolímero al azar de 1- buteno/propileno	BPR-3 Copolímero al azar de 1- buteno/propileno
MFR (190°C)	g/10 min	4,0	3,4	4,1
MFR (230°C)	g/10 min	11,0	9,4	11,3
Contenido de comonomero	% en moles	26,1	13,3	12,9
mmmm	%	90,7	93,3	89,6
Proporción de regioerrores por inserciones 4,1	%	Nula	Nula	Nula
M <sub>w</sub> [ $\times 10^5$ ]		3,34	3,51	3,32
M <sub>n</sub>		1,51	1,52	1,50
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		2,2	2,3	2,2
[ $\eta$ ]	g/dl	1,1	1,1	1,1
T <sub>f</sub> (T <sub>f</sub> -I)	°C	62	103	105
$\Delta H$	J/g	39	62	63
Cantidad de elución (-20°C)	%	0,0	0,0	0,0
Cantidad de elución (10°C)	%	0,2	0,1	0,9
Cantidad de elución ([C4] - 60°C)	%	0,43 (14°C) 13,9	0,9 (27°C) 26,7	3,8 (28°C) 27,1

[Tabla 1-2]

Elementos	Unidades	BER-1 Copolímero al azar de 1- buteno/etileno	BER-2 Copolímero al azar de 1- buteno/etileno	BPR-A Copolímero al azar de 1- buteno/propileno
MFR (190°C)	g/10 min	0,8	3,9	3,8
MFR (230°C)	g/10 min	2,2	10,7	12,3
Contenido de comonomero	% en moles	1,5	2,5	25,0
mmmm	%	96,5	96,2	-
Proporción de regioerrores por inserciones 4,1	%	No distinguible	No distinguible	Nulo
M <sub>w</sub> [ $\times 10^5$ ]		5,39	3,37	4,40
M <sub>n</sub>		2,45	1,60	0,91
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		2,2	2,1	4,8
[ $\eta$ ]	g/dl	1,5	1,1	1,3
T <sub>f</sub> (T <sub>f</sub> -I)	°C	110	104	77
$\Delta H$	J/g	63	55	37
Cantidad de elución (-20°C)	%	0,0	0,0	7,2
Cantidad de elución (10°C)	%	0,0	0,0	7,8
Cantidad de elución ([C4] - 60°C)	%	5,6 (35°C) 38,5	10,0 (35°C) 37,5	8,72 (15°C) 15,0

[Tabla 1-3]

Elementos	Unidades	BER-A Copolímero al azar de 1-buteno/etileno	BER-B Copolímero al azar de 1-buteno/etileno
MFR (190°C)	g/10 min	1,0	3,8
MFR (230°C)	g/10 min	2,8	10,2
Contenido de comonomero	% en moles	2,6	5,9
mmmm	%	95,5	95,2
Proporción de regioerrores por inserciones 4,1	%	No distinguible	No distinguible
M <sub>w</sub> [x 10 <sup>5</sup> ]		5,66	3,98
M <sub>n</sub>		1,45	1,00
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>		3,9	4,0
[η]	g/dl	1,6	1,2
T <sub>f</sub> (Tf-1)	°C	119	105
ΔH	J/g	63	51
Cantidad de elución (-20°C)	%	0,01	5
Cantidad de elución (10°C)	%	7,2	5,7
Cantidad de elución ([C4] - 60°C)	%	16,2 (45°C)	18,2 (35°C)

El ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 demostrarán que las composiciones de la invención tienen un equilibrio de alto nivel de propiedades de sellado a baja temperatura y propiedades de superficie sin pegajosidad en la aplicación de películas de termosellado de películas de polipropileno colado (CPP).

5 [Métodos de evaluación]

[Coeficiente de fricción estática]

10 El coeficiente de fricción estática se determinó según la norma ASTM D 1894. Se extendió una muestra de película cuadrada de 63,5 mm y se colocó en una placa SUS, y se colocó un peso de 200 g sobre la película, seguido por el estiramiento a una velocidad de prueba de 200 mm/min en una atmósfera a 85°C. La fuerza de fricción estática obtenida se dividió entre la carga para obtener el coeficiente.

15 [Coeficiente de fricción cinética]

Se colocó una placa de vidrio que tenía una carga de 200 g sobre la superficie de una película de muestra y se estiró en una dirección paralela a la superficie de la película a 0,3 m/min. Se midió la fuerza (g) requerida para el estiramiento. La fuerza se dividió por el peso de la placa de vidrio para obtener el coeficiente de fricción cinética (según la norma ASTM D 1894-63).

20 [Fuerza de bloqueo]

Se dejaron en contacto entre sí las películas de muestra bajo una carga de 20 kg en un horno de aire a 40°C durante 3 días según la norma ASTM D 1893, y se midió el coeficiente de bloqueo (N/m).

25 [Resistencia al termosellado]

Se realizó el termosellado y se midió la resistencia en las siguientes condiciones.

30 Se pusieron en contacto entre sí las caras de los termosellos de las películas y se termosellaron a una temperatura indicada y una presión de 0,2 MPa durante 1 segundo con un ancho de barra de sellado de 5 mm. A continuación, se dejaron enfriar las películas. Se tomaron muestras de las piezas de prueba que tenían un ancho de 15 mm de las películas que se habían termosellado a diversas temperaturas. Se pelaron los termosellos de las piezas de prueba a una velocidad de cruceta de 200 mm/min, y se midió la resistencia al pelado.

35 [Ejemplo 1]

Se mezclaron juntas 40 partes en masa de BPR-1 obtenido en el ejemplo de polimerización 1, 60 partes en masa de PP-1, 0,08 partes en masa de un lubricante (erucamida) y 0,08 partes en masa de un agente antibloqueo (sílice) con una mezcladora. Se amasó por fusión la mezcla en una extrusora a una temperatura de 200°C y se extruyó en una hebra. Se cortó la hebra de composición sellante en gránulos mientras se enfriaba con agua.

45 Se fundieron los gránulos en una extrusora a una temperatura de resina de 200°C. En otra extrusora, se fundió PP-1 a una temperatura de resina de 220°C. Estos se suministraron a una boquilla en T de formación de películas multicapa dotada de un bloque de alimentación y se extruyeron conjuntamente para formar una película multicapa que se componía de una capa base gruesa de 50 µm y una capa de termosellado de 20 µm de grosor. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, los coeficientes de fricción (coeficiente de fricción estática y coeficiente de fricción cinética) de la capa de termosellado y la fuerza de bloqueo. Los resultados se describen en la tabla 2.

50 [Ejemplo comparativo 1]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se reemplazó BPR-1 por BPR-A.

55 [Ejemplo 2]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se reemplazó BPR-1 por BPR-2.

60 [Ejemplo 3]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se reemplazó BPR-1 por BPR-3.

65 Los resultados de la evaluación se describen en la tabla 2.



Tal como se muestra en la tabla 2 y la figura 1, en comparación con el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 1 logra un rendimiento superior proporcionando una alta resistencia al termosellado a bajas temperaturas de termosellado de 70 a 100°C y coeficientes de fricción y fuerza de bloqueo comparables. De manera similar, en comparación con el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 2 logra un rendimiento superior proporcionando resistencias al sellado a bajas temperaturas de termosellado comparables y bajos coeficientes de fricción y fuerza de bloqueo.

En comparación con el ejemplo comparativo 1, el ejemplo 3 mostró pequeños cambios en la resistencia al sellado a temperaturas de termosellado de 80 a 100°C. Esto proporciona un efecto excelente en que las películas pueden sellarse a un intervalo más amplio de temperaturas de sellado aceptables y puede aumentarse el grado de libertad en el control de las temperaturas de termosellado para materiales de envasado.

Hay pequeños cambios en la resistencia al termosellado a temperaturas de termosellado de 80 a 100°C. Además de las mismas, en el intervalo de temperaturas de termosellado de 140°C y superiores, la resistencia al termosellado tiene un nivel más alto y muestra pequeños cambios en la resistencia al termosellado.

Tal como se demostró anteriormente, la presente invención hace posible cambiar de manera estable la resistencia al termosellado cambiando la temperatura de termosellado. Por consiguiente, puede obtenerse un excelente efecto en que puede aumentarse el grado de libertad en el control de la resistencia al termosellado por medio de las temperaturas de termosellado de materiales de envasado.

En el ejemplo 3, se observaron dos etapas de resistencia al termosellado estables.

Los copolímeros de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención se producen con un catalizador denominado de sitio único. Los copolímeros de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) obtenidos de ese modo supuestamente tienen una distribución de peso molecular uniforme y una distribución de composición uniforme. Por tanto, se considera que las películas no mostrarán normalmente dos etapas de resistencia al termosellado. Este fenómeno en la presente invención no se atribuirá a una única razón, sino que los presentes inventores suponen que una de las razones es que el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención tiene una velocidad de cristalización tan baja que existen varias formas de cristales en el polímero de propileno, concretamente, cristales de alta fusión y cristales de baja fusión. Otra posible razón es que el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la invención se compatibiliza con el polímero de propileno de tal manera que la compatibilización tiene lugar de manera parcial y, como consecuencia, produce varias fases que muestran características respectivas independientemente.

#### [Ejemplo 4] (Capas de termosellado en películas estiradas biaxialmente)

Se mezclaron juntas 15 partes en masa de BPR-1 obtenido en el ejemplo de polimerización 1, 85 partes en masa de PP-2 y 0,08 partes en masa de partículas de poli(metacrilato de metilo) como agente antibloqueo con una mezcladora. Se amasó por fusión la mezcla en una extrusora a una temperatura de 200°C y se extruyó dando una hebra. Se cortó la hebra de la composición de termosellado dando gránulos para la formación de capas de termosellado mientras se realizaba enfriamiento con agua.

Se extruyeron los gránulos para la formación de capas de termosellado y PP-4 como resina para la formación de una capa base en extrusoras de husillo respectivas a través de una boquilla en T de múltiples conectores de extrusión por fusión con una razón de salida de (1/23/1), y se enfrió rápidamente el material extruido en un rodillo de enfriamiento, produciendo de ese modo una lámina multicapa que tenía un grosor de aproximadamente 1 mm. En una máquina de estiramiento por lotes, se calentó la lámina a una temperatura de precalentamiento de 160°C durante 1 minuto, luego se estiró 5 veces en la dirección del flujo de la película (la dirección longitudinal), y se estiró 8 veces en la dirección perpendicular (la dirección transversal) a la dirección del flujo. Por tanto, se obtuvo una película multicapa de polipropileno estirada biaxialmente en la que el grosor de la capa base era de 23  $\mu\text{m}$  y el grosor de cada capa sellante era de 1  $\mu\text{m}$  (grosor total: 25  $\mu\text{m}$ ). Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, los coeficientes de fricción de la capa de termosellado y la fuerza de bloqueo. Los resultados se describen en la tabla 3 y la figura 2.

#### [Ejemplo comparativo 2]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se reemplazó BPR-1 por BPR-A.

#### [Ejemplo 5]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se reemplazó PP-2 por PP-3.

#### [Ejemplo comparativo 3]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 5, excepto que se reemplazó BPR-1 por BPR-

A.

Los resultados de la evaluación se describen en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Unidades	Ej. 4	Ej. comp. 2	Ej. 5	Ej. comp. 3
BPR-1	Partes en masa	15	15	15	15
BPR-A	Partes en masa	85	85	85	85
PP-2	Partes en masa				
PP-3	Partes en masa				
Método de formación		Estiramiento biaxial	Estiramiento biaxial	Estiramiento biaxial	Estiramiento biaxial
Temperatura de termosellado					
60°C	N/15 mm	2,1	0,3	2,7	0,5
70°C	N/15 mm	3,6	0,8	3,5	1,7
80°C	N/15 mm	4,2	1,4	3,6	2,3
90°C	N/15 mm	4,2	2,6	3,7	3,6
100°C	N/15 mm	4,8	3,8	4,4	4,2
110°C	N/15 mm	4,4	4,2	4,5	4,3
120°C	N/15 mm	4,7	4,8	4,5	4,7
130°C	N/15 mm	4,7	4,7	4,6	4,8
140°C	N/15 mm				
Coefficientes de fricción					
Coefficiente de fricción cinética		0,5	0,5	0,5	0,5
Coefficiente de fricción estática		0,4	0,4	0,3	0,3
Fuerza de bloqueo	N/m	0,5	0,5	0,5	0,4

En comparación con el ejemplo comparativo 2, el ejemplo 4 logra un rendimiento superior proporcionando una resistencia al sellado a de 70 a 100°C, y coeficientes de fricción y fuerza de bloqueo comparables.

5 En comparación con el ejemplo comparativo 3, el ejemplo 5 logra un rendimiento superior proporcionando alta resistencia al sellado a de 70 a 90°C, y coeficientes de fricción y fuerza de bloqueo comparables.

[Ejemplo 6] (Capas de termosellado de fácil pelado)

10 Se mezclaron 10 partes en masa de BER-1 obtenido en el ejemplo de polimerización 4 y 90 partes en masa de LDPE-1 en una mezcladora. Se fundieron los gránulos de la mezcla en una extrusora a una temperatura de resina de 190°C. En otra extrusora, se fundió LDPE-1 a una temperatura de resina de 190°C. Estos materiales se suministraron a una boquilla circular multicapa y se extruyeron conjuntamente a una razón de soplado de 2,0 y una velocidad de formación de 30 m/min dando una película multicapa compuesta de una capa base de 50 µm de grosor y una capa de termosellado de 20 µm de grosor. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, la capacidad de pelado y el estado de la superficie pelada. Los resultados se describen en la tabla 4.

[Ejemplo comparativo 4]

20 Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto que se reemplazó BER-1 por BER-A. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, la capacidad de pelado y el estado de la superficie pelada. Los resultados se describen en la tabla 4.

[Ejemplo 7]

25 Se mezclaron juntas 10 partes en masa de BER-2 obtenido en el ejemplo de polimerización 5 y 90 partes en masa de LDPE-2 en una mezcladora. Se fundieron los gránulos de la mezcla en una extrusora a una temperatura de resina de 290°C y se laminaron por extrusión a una velocidad de formación de 150 m/min sobre una base de apilamiento que se componía de una película de poli(tereftalato de etileno) de 12 µm y polietileno de 30 µm. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, la capacidad de pelado y el estado de la superficie pelada. Los resultados se describen en la tabla 4.

[Ejemplo comparativo 5]

35 Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se reemplazó BER-2 por BER-B. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, la capacidad de pelado y el estado de la superficie pelada. Los resultados se describen en la tabla 4.

[Ejemplo 8]

40 Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se reemplazó BER-2 por BPR-3. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, la capacidad de pelado y el estado de la superficie pelada. Los resultados se describen en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Unidades	Ej. 6	Ej. comp. 4	Ej. 7	Ej. comp. 5	Ej. 8
BPR-3 BER-1 BER-2 BER-A BER-B LDPE-1 LDPE-2	Partes en masa Partes en masa Partes en masa Partes en masa Partes en masa Partes en masa	10  90	10  90	10  90	10  90	10  90
Método de formación		Extrusión de película por soplado	Extrusión de película por soplado	Laminación por extrusión	Laminación por extrusión	Laminación por extrusión
Temperatura de formación	[°C]	190	190	290	290	290
Velocidad de formación	[m/min]	20	20	150	150	150
Resistencia al termosellado						
Temperatura de termosellado	N/15 mm	3,5	3,6	5,2	5,3	5,2
	N/15 min	3,6	3,5	5,3	5,2	5,3
Capacidad de pelado		Capacidad de pelado uniforme	Capacidad de pelado localmente no uniforme	Capacidad de pelado uniforme	Capacidad de pelado no uniforme	Capacidad de pelado uniforme
Aspecto de la superficie pelada		Buena	Ligera cantidad de residuo fibroso sobre la superficie pelada	Buena	Residuo fibroso sobre la superficie pelada	Buena

En comparación con el ejemplo comparativo 4, el ejemplo 6 dio como resultado una excelente capacidad de pelado sin cambios en la resistencia al pelado y también dio como resultado un pelado limpio sin ningún residuo fibroso sobre la superficie pelada.

5 En comparación con el ejemplo comparativo 5, el ejemplo 7 y el ejemplo 8 dieron como resultado una excelente capacidad de pelado sin cambios en la resistencia al pelado y también dieron como resultado un pelado limpio sin ningún residuo fibroso sobre la superficie pelada.

10 [Ejemplo 9]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se cambió la velocidad de formación a 100 m/min.

15 [Ejemplo 10]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se cambió la velocidad de formación a 50 m/min.

20 [Ejemplo comparativo 6]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo comparativo 5, excepto que se cambió la velocidad de formación a 100 m/min.

25 [Ejemplo comparativo 7]

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo comparativo 5, excepto que se cambió la velocidad de formación a 50 m/min.

30 Los resultados de la evaluación se describen en la tabla 5.

[Tabla 5]

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7
BPR-3				
BER-1	10	10		
BER-2				
BER-A			10	10
BER-B				
LDPE-1	90	90	90	90
LDPE-2				
Método de formación	Partes en masa			
Temperatura de formación	Partes en masa			
Velocidad de formación	Partes en masa			
Resistencia al termosellado	Partes en masa			
Temperatura de termosellado	Partes en masa			
160°C	290	290	290	290
180°C	100	50	100	50
Capacidad de pelado				
	5,6	6,0	6,3	7,3
	5,7	6,1	6,4	7,5
Aspecto de la superficie pelada	Capacidad de pelado uniforme	Capacidad de pelado uniforme	Capacidad de pelado no uniforme	Capacidad de pelado no uniforme
	Buena	Buena	Residuo fibroso sobre la superficie pelada	Residuo fibroso sobre la superficie pelada

En comparación con los ejemplos comparativos 5, 6 y 7, los ejemplos 7, 9 y 10 logran un rendimiento superior proporcionando pequeños cambios en la resistencia al termosellado independientemente de las velocidad de formación.

5

[Ejemplo 11] (Capas de termosellado para fácil pelado)

10

Se mezclaron juntas 20 partes en masa de BER-1 obtenido en el ejemplo de polimerización 4 y 80 partes en masa de LLDPE en una mezcladora. Se fundieron los gránulos de la mezcla en una extrusora a una temperatura de resina de 230°C. En otra extrusora, se fundió LLDPE a una temperatura de resina de 230°C. Estos materiales se suministraron a una boquilla en T multicapa y se extruyeron conjuntamente a una velocidad de formación de 50 m/min dando una película multicapa que se componía de una capa base de 50 µm de grosor y una capa de termosellado de 20 µm de grosor. Se sometió a prueba la película para evaluar la resistencia al termosellado, la capacidad de pelado y el estado de la superficie pelada. Los resultados se describen en la tabla 6.

15

[Ejemplo comparativo 8]

20

Se realizaron las evaluaciones de la misma manera que en el ejemplo 11, excepto que se reemplazó BER-1 por BER-A. los resultados se describen en la tabla 6.

[Tabla 6]

Elementos		Ej. 11	Ej. comp. 8
BER-1	Partes en masa	20	
BER-A	Partes en masa		20
LLDPE	Partes en masa	80	80
Método de formación			
Temperatura de formación	[°C]	230	230
Velocidad de formación	[m/min]	50	50
Resistencia al termosellado			
Temperatura de termosellado			
	160°C	N/15 mm	7,7
	180°C	N/15 min	7,7
Capacidad de pelado		Capacidad de pelado uniforme	Capacidad de pelado no uniforme
Aspecto de la superficie pelada		Buena	Residuo fibroso sobre la superficie pelada

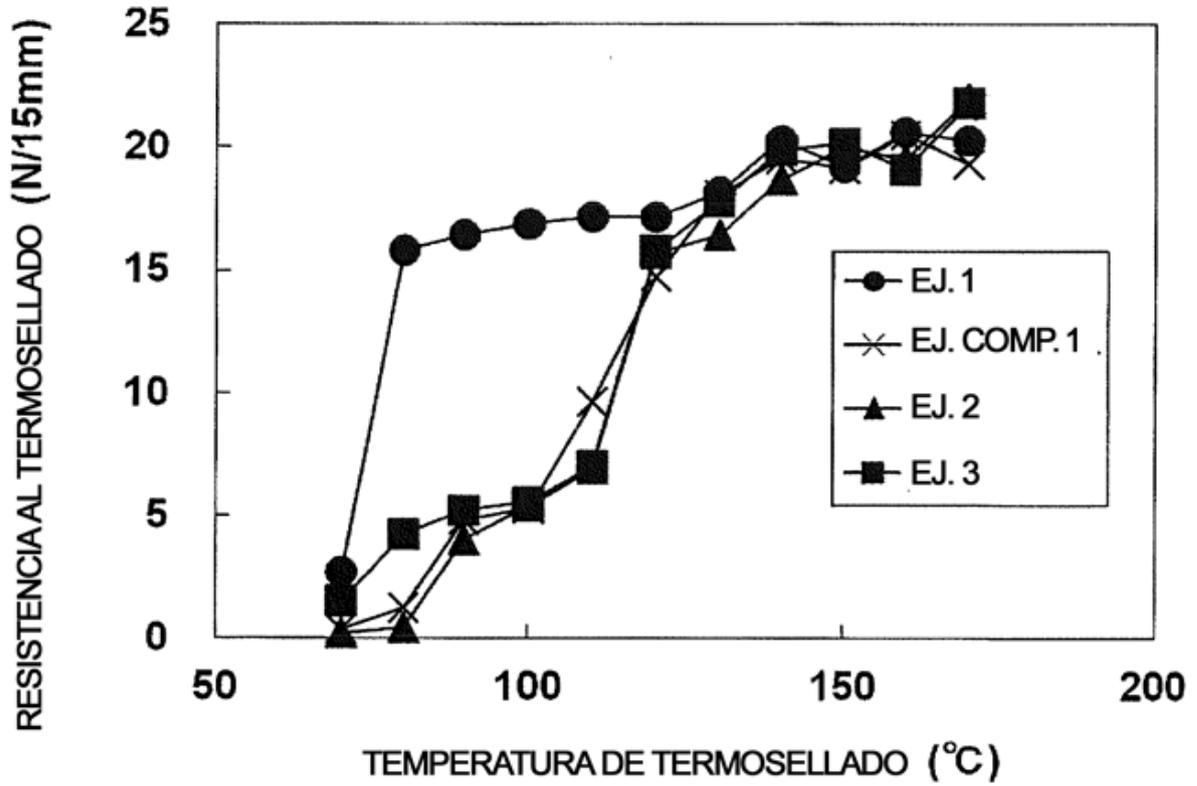
## REIVINDICACIONES

1. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina, que comprende:
  - de 99 a 1 partes en masa de al menos un polímero de olefina (X) seleccionado de polímeros de propileno (X-1) que contienen el 50% en moles o más de polímeros de propileno y etileno (X-2) que contienen el 50% en moles o más de etileno; y
  - de 1 a 99 partes en masa de un copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) que contiene del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas C5 a C12, en la que el total del 1-buteno y la una o más  $\alpha$ -olefinas seleccionadas de etileno, propileno y  $\alpha$ -olefinas C5 a C12 es del 100% en moles,
  - en la que el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,0 a 3,5 y una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a -10°C de no más del 3% en masa,
  - en la que el total del polímero de olefina (X) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) en la composición es de 100 partes en masa.
2. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 1, en la que el polímero de olefina (X) es uno o más polímeros seleccionados de polímeros de propileno (X-1).
3. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 2, en la que el polímero de propileno (X-1) es uno o más polímeros seleccionados de copolímeros al azar de propileno.
4. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 1, en la que el polímero de olefina (X) es uno o más polímeros seleccionados de polímeros de etileno (X-2).
5. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 1, en la que el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) es al menos uno o más copolímeros seleccionados de copolímeros de 1-buteno/etileno (Y-1) que contienen del 99,9 al 85% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 15% en moles de etileno, en la que el total del 1-buteno y el etileno es del 100% en moles, y copolímeros de 1-buteno/propileno (Y-2) que contienen del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de propileno, en la que el total del 1-buteno y el propileno es del 100% en moles.
6. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 1, en la que el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) tiene una isotacticidad en pñtada (mmmm) de no más del 80%.
7. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 1, en la que el polímero de etileno (X-2) es uno o más polímeros seleccionados de polietilenos de baja densidad y alta presión y polietilenos lineales de baja densidad.
8. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 5, en la que el polímero de olefina (X) es un polímero de propileno (X-1) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) es un copolímero de 1-buteno/etileno (Y-1).
9. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 5, en la que el polímero de olefina (X) es un polímero de propileno (X-1) y el copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina (Y) es un copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2).
10. Composición de copolímero de 1-buteno/ $\alpha$ -olefina según la reivindicación 5, en la que la cantidad de elución total usando o-diclorobenceno a temperaturas de no más de [Ts] °C es del 1,0% en masa al 5,0% en masa, en la que [Ts] está caracterizada por la ecuación: [Ts] = [C4] - 60, en la que [C4] es la proporción en % en moles de 1-buteno en el copolímero de 1-buteno/propileno (Y-2).
11. Copolímero de 1-buteno/etileno que comprende del 99,9 al 85% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 15% en moles de etileno, en el que el total del 1-buteno y el etileno es del 100% en moles, que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,0 a 3,5 y que tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a -10°C de no más del 3% en masa.
12. Copolímero de 1-buteno/propileno que comprende del 99,9 al 70% en moles de 1-buteno y del 0,1 al 30% en moles de propileno, en el que el total del 1-buteno y el propileno es del 100% en moles, que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,0 a 3,5 y que tiene una cantidad de elución total usando o-diclorobenceno a temperaturas de no más de [Ts] °C del 1,0% en masa al 5,0% en masa, en el que [Ts]

está caracterizada por la ecuación:  $[T_s] = [C4] - 60$ , en la que [C4] es la proporción en % en moles de 1-buteno en el copolímero de 1-buteno/propileno.

- 5 13. Copolímero de 1-buteno/propileno según la reivindicación 12, que tiene una cantidad de elución usando o-diclorobenceno a  $-10^{\circ}\text{C}$  de no más del 3% en masa.

[FIG. 1]



[FIG. 2]

