

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 676**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2011** **E 11190937 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017** **EP 2548920**

54 Título: **Película no orientada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GAHLEITNER, MARKUS;
SANDHOLZER, MARTINA;
BERNREITNER, KLAUS y
LESKINEN, PAUL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 653 676 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película no orientada

5 La presente invención está dirigida a una nueva película no orientada, así como a su fabricación. La invención está dirigida adicionalmente al uso de un copolímero de propileno heterofásico para mejorar las propiedades ópticas de películas no orientadas.

10 Los polímeros se utilizan cada vez más en diferentes aplicaciones demandantes. Al mismo tiempo existe una búsqueda continua de polímeros a medida que cumplan los requerimientos de estas aplicaciones. Las demandas pueden ser desafiantes, en razón a que muchas propiedades de los polímeros se interrelacionan directamente o indirectamente. Por ejemplo en el campo del empaque se requieren materiales blandos de alta transparencia y que sean duros. Adicionalmente para ampliar el área de aplicación de las películas, deben tener cantidades suficientemente bajas de extractables de hexano, de tal manera que las películas se puedan utilizar en el campo del empaque alimenticio y farmacéutico.

15 Se conocen sistemas heterofásicos por su buen comportamiento a los impactos. Los copolímeros de propileno heterofásicos son bien conocidos en la técnica. Dichos copolímeros de propileno heterofásicos comprenden una matriz que es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa un copolímero elastomérico. Esta matriz de polipropileno contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el copolímero elastomérico. El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico, dichas inclusiones son por ejemplo visibles mediante microscopio de alta resolución, como microscopios de electrones o microscopios de fuerza de barrido.

20 El documento EP 1 681 315 A1 divulga una composición de polímero heterofásico que comprende una matriz de copolímero aleatorio de propileno y un componente de caucho (RAHECO) adecuado para películas sopladas y moldeadas.

25 De acuerdo con lo anterior el objeto de la presente invención para proporcionar un copolímero de propileno heterofásico blando con buen comportamiento a los impactos y otras propiedades ópticas que se pueden utilizar como materiales de películas no orientadas. Otro objeto es que el copolímero de propileno heterofásico se pueda aplicar para el sector alimenticio y farmacéutico.

30 El hallazgo de la presente invención es proporcionar una película no orientada que comprenda como componente principal un copolímero de propileno heterofásico, dicho copolímero de propileno heterofásico comprende como la matriz un copolímero de propileno aleatorio en el que se dispersa un copolímero de propileno elastomérico, el copolímero de propileno heterofásico se caracteriza adicionalmente por bastante baja viscosidad intrínseca de la fracción soluble en frío de xileno y un contenido bastante alto de comonomero en general.

35 De acuerdo con lo anterior la presente invención se dirige a una película no orientada que comprende por lo menos 70% en peso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M), en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a) un índice de flujo de fusión MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,

(b) una temperatura de fusión T_m determinada por calorimetría de exploración diferencial de (DSC) en el rango de 130 a 150 °C,

40 (c) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

(d) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 14.0% en peso,

en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

45 (e) un contenido en comonomero en el rango de 20 a 30% en peso; y

(f) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g,

en donde todavía además

(g) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)

(g1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y

(g2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2),

- 5 en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso.

Se ha encontrado sorprendentemente que tal película no orientada tiene un bajo módulo de tracción y comportamiento de alto impacto. También el contenido soluble en hexano es bastante bajo y las propiedades ópticas son muy buenas.

- 10 En lo siguiente se define en más detalle la invención.

Uno distingue entre películas orientadas y películas no orientadas (véase por ejemplo manual de polipropileno, Nello Pasquini, 2nd edition, Hanser). Las películas orientadas normalmente son películas orientadas biaxialmente, mientras que las películas no orientadas son películas moldeadas o sopladas. De acuerdo con lo anterior una película no orientada no se extrae intensivamente en la dirección de máquina y dirección transversal como se hace para las películas orientadas. De esta manera la película no orientada de acuerdo con esta invención no es una película orientada biaxialmente. Preferiblemente la película no orientada de acuerdo con la presente invención es una soplada o película moldeada, esta última se prefiere.

La película no orientada tiene preferiblemente un espesor de 5 a 2.000 μm , preferiblemente 10 a 1.000 μm , más preferiblemente de 20 a 700 μm , como de 40 a 500 μm .

- 20 La presente película no orientada se caracteriza especialmente por sus propiedades ópticas y mecánicas específicas.

De acuerdo con lo anterior se prefiere que la película no orientada tenga

(a) un módulo de tracción en dirección de máquina medido sobre una película moldeada con un espesor de 130 μm de acuerdo con la ISO 527-3 a 23°C y una velocidad de cruceta de 1 mm/min en el rango de 100 a 250 MPa, más preferiblemente en el rango de 120 a 200 MPa,

- 25 y/o

(b) se determina una energía de penetración total relativa (W_{break}) por el método de "Dynatest" de acuerdo con la ISO 7725-2 a 0°C sobre una película moldeada con un espesor de 130 μm en el rango de 10 a 50 J/mm, más preferiblemente en el rango de 12 a 40 J/mm.

Con respecto a las propiedades ópticas se prefiere que la película no orientada tenga

- 30 (a) una transparencia de por lo menos 90%, más preferiblemente en el rango de 90 a 99%, aún más preferiblemente en el rango de 92 a 98%,

y/o

(b) una turbidez de menos del 6.0 %, más preferiblemente en el rango de 0.5 a 5.0%, aún más preferiblemente en el rango de 1.5 a 4.5%,

- 35 y/o

(c) una claridad de por lo menos 92%, más preferiblemente en el rango de 90 a 99%, aún más preferiblemente en el rango de 95 a 99%,

medido sobre una película moldeada de 50 μm de acuerdo con ASTM D1003-00

- 40 Adicionalmente la película no orientada de la presente invención se caracteriza por su baja cantidad de extraíbles. De acuerdo con esto se prefiere que la película no orientada tenga un contenido soluble de hexano determinado de acuerdo con la FDA (sección 177.1520) sobre una película moldeada de 100 μm por debajo de 8.0% en peso, más

preferiblemente en el rango de 0.5 a 8.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 3.0 a 7.5% en peso.

5 Preferiblemente no sólo la película no orientada se caracteriza por los valores específicos del módulo de tracción, la resistencia de penetración relativa (W_{break}), transparencia, turbidez, claridad y extractables de hexano, sino también el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) hace parte de la película no orientada cuando se mide bajo las mismas condiciones que se indicaron anteriormente. De acuerdo con lo anterior los valores indicados previamente del módulo de tracción, la resistencia de penetración relativa (W_{break}), transparencia, turbidez, caridad y extractables de hexano son aplicables igualmente para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

10 Un requerimiento de la presente invención es que la película no orientada debe comprender el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en más detalle adelante. De acuerdo con lo anterior la película no orientada comprende por lo menos 70% en peso, preferiblemente por lo menos 80% en peso, más preferiblemente por lo menos 90% en peso, aún más preferiblemente por lo menos 95% en peso, aún más preferiblemente por lo menos 99% en peso, del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). En una realización preferida la película no orientada consiste del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO).

15 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y se dispersa allí un copolímero de propileno elastomérico (E). De esta manera la matriz (M) contiene inclusiones (finamente) dispersas que no hacen parte de la matriz (M) y dichas inclusiones contienen el copolímero de propileno elastomérico (E). El término inclusión indica que la matriz (M) y la inclusión forman diferentes fases dentro del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dichas inclusiones son por ejemplo visibles mediante microscopio de alta resolución, microscopio de electrones o microscopio de fuerza de barrido.

20 Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención comprende como componentes de polímero, solo el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E). En otras palabras el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) puede contener aditivos adicionales pero no otro polímero en una cantidad que excede 5% en peso, más preferiblemente excede 3% en peso, excede como 1% en peso, basado en el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) total. Un polímero adicional que puede estar presente en dichas bajas cantidades es un polietileno que es un subproducto de reacción obtenido por la preparación del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (véase adelante en detalle). De acuerdo con lo anterior se aprecia en particular que el presente copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sólo contiene el copolímero de propileno aleatorio (R-PP), el copolímero de propileno elastomérico (E) y opcionalmente polietileno en cantidades como se menciona en este párrafo.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de acuerdo con esta invención se caracteriza por un índice de flujo de fundido moderado. De acuerdo con lo anterior, el copolímero de propileno heterofásico (HECO) tiene un índice de flujo de fusión MFR_2 (230°C) en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min, preferiblemente en el rango de 2.5 a 13.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 3.0 a 10.0 g/10 min.

35 Preferiblemente se desea que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) sea termo mecánicamente estable. De acuerdo con lo anterior se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de fusión de por lo menos 130°C, más preferiblemente en el rango de 130 a 150°C, aún más preferiblemente en el rango de 130 a 148°C.

40 Normalmente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene una temperatura de cristalización bastante baja, es decir, de no más de 110°C, más preferiblemente en el rango de 85 a 110°C, aún más preferiblemente en el rango de 90 a 108°C.

45 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende a parte de propileno también comonómeros. Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende aparte de etileno propileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} . De acuerdo con lo anterior el término "copolímero de propileno" de acuerdo con esta invención se entiende como un polipropileno que comprende, preferiblemente que consiste de, unidades derivables de

(a) propileno

y

(b) etileno y/o α -olefinas C_4 a C_{12} .

50 De esta manera los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), los copolímeros de propileno aleatorios (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y el copolímero de propileno elastomérico (E), comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tales como etileno y/o α -

olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención comprenden, consisten especialmente de monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente los copolímeros de propileno de esta invención comprenden, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida los copolímeros de propileno de acuerdo con esta invención comprenden unidades derivables de etileno y solo propileno. Aún más preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) así como el copolímero de propileno elastomérico (E) contiene los mismos comonómeros, como etileno.

De acuerdo con lo anterior, el copolímero de propileno elastomérico (E) es preferiblemente un caucho propileno etileno (EPR), mientras que el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) es un copolímero de propileno etileno aleatorio (R-PP).

Adicionalmente se aprecia que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) preferiblemente tiene un contenido comonómero total alto que contribuye a la suavidad del material. De esta manera se requiere que el contenido de comonómero del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) esté en el rango de 10.0 a 14.0% en peso, preferiblemente en el rango de 10.5 a 13.5% en peso.

La fracción soluble en frío de xileno (XCS) medida de acuerdo con de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es por lo menos 25% en peso, preferiblemente en el rango de 25 a 50% en peso, más preferiblemente en el rango de 30 a 45% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 35 a 42.

Adicionalmente se aprecia que la fracción soluble en frío de xileno (XCS) de copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se especifica por su viscosidad intrínseca. Un valor (IV) de viscosidad intrínseca básica refleja un bajo peso molecular promedio ponderado. Para la presente invención se requiere que la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tenga una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g, preferiblemente en el rango de 1.0 a 1.7 dl/g.

Se prefiere adicionalmente que el contenido de comonómero, es decir, el contenido de etileno, de la fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) no sea mayor de 30.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 18.0 a 30.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 20.0 a 30.0% en peso, aun mas preferiblemente en el rango de 20.0 a 27.0% en peso. Los comonómeros presentes en la fracción soluble en frío de xileno (XCS) son aquellas definidas anteriormente para el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E), respectivamente. En una realización preferida el comonómero es solamente etileno.

El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se puede definir adicionalmente por sus componentes individuales, es decir, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E).

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonómeros tal como etileno y/o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de acuerdo con esta invención comprende, especialmente consiste de monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) de esta invención comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y/o 1-buteno. En una realización preferida el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

Como se mencionó anteriormente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se caracteriza por un contenido de comonómero más bien alto. De acuerdo con lo anterior el contenido comonómero del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) está en el rango de 6.0 a 9.0% en peso, preferiblemente en el rango de 6.5 a 8.0% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 6.8 a 7.8% en peso.

El término "aleatorio" indica que los comonómeros del copolímero de propileno aleatorio (PP-R), así como la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se distribuyen aleatoriamente dentro de los copolímeros de propileno. El término aleatorio se entiende de acuerdo con la IUPAC (Glosario de términos básicos en ciencia de polímeros; Recomendaciones de la IUPAC de 1996).

El copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende por lo menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones de polímero, todas ellos son copolímeros de propileno. Aún más preferido, el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) comprende, consiste preferiblemente de, una primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2). Se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) sea la fracción pobre de comonómero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) es la fracción rica en comonómero.

La primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso, preferiblemente en el rango de 2.0 a 5.0, como en el rango de 2.0 a 4.5% en peso.

La segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso, preferiblemente en el rango de 9.0 a 11.0% en peso, como en el rango de 9.5 a 10.8% en peso.

- 5 Adicionalmente se aprecian que la siguiente desigualdad (I), preferiblemente la desigualdad (Ia), se cumple:

$$[R-PP]-[R-PP1] \geq 2.5(I)$$

$$[R-PP]-[R-PP1] \geq 2.8 \quad (Ia)$$

en el que

[R-PP]: el contenido de comonomero [% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), y

- 10 [R-PP1]: el contenido de comonomero [% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1)

Con respecto a los comonomeros utilizados para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) se hace referencia a los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP). Preferiblemente en la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) contienen los mismos comonomeros, como etileno.

- 15 Un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en la matriz (M). Con respecto a los comonomeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (E) se refiere a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). De acuerdo con lo anterior el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende monómeros copolimerizables con propileno, por ejemplo comonomeros tales como etileno o α -olefinas C₄ a C₁₂, en particular etileno y/o α -olefinas C₄ a C₈, por ejemplo, 1-buteno y/o 1-Hexeno. Preferiblemente el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, consiste especialmente de, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más específicamente el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende, aparte de propileno, unidades derivables de etileno y 1-buteno. De esta manera en una realización especialmente preferida el copolímero de propileno elastomérico (E) comprende unidades derivables de solamente de etileno y propileno.

- 25 El contenido de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) Preferiblemente está en el rango de 28.0 a 40.0% en peso, más preferiblemente en el rango de 30.0 a 38.0% en peso, como en el rango de 30.0 a 36.0% en peso.

- 30 Adicionalmente, la relación en peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero (R-PP2) preferiblemente es 30:70 a 70:30, más preferiblemente 35:65 a 65:35, aún más preferiblemente 40:60 a 60:40.

De otra parte la relación en peso entre el copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (E) preferiblemente es 90:10 a 70:30, más preferiblemente 85:15 a 75:25.

- 35 El copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) como se define en la presente invención puede contener hasta 1.0% en peso de aditivos, como agentes de nucleación y antioxidantes, así como agentes antideslizantes, y agentes separadores.

Como se describe en detalle adelante el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene al reducir la viscosidad de un copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO). De acuerdo con lo anterior en lo siguiente se describe el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) en más detalle.

- 40 El copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) comprende una matriz (Pre-M) que es un copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) dispersado en dicha matriz (Pre-M). Preferiblemente el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) comprende por lo menos dos fracciones de polímero, como dos o tres fracciones polímero, todas ellas de copolímeros de propileno. Incluso más preferido el copolímero de propileno (Pre-R-PP) comprende, consiste preferiblemente de una primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y una segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2).

- 45 La reducción de viscosidad no altera la cantidad o el tipo de comonomero. De acuerdo con lo anterior con respecto a las cantidades de comonomero en el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) y sus fracciones individuales se refiere al copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y sus fracciones, respectivamente. Lo mismo

aplica para los tipos de comonomero utilizados en estas fracciones. Adicionalmente el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 0.3 a 2.5 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.6 a 2.0 g/10 min. El índice de fluidez MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) es menor en comparación con el índice de fluidez MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (de viscosidad reducida). De acuerdo con lo anterior la diferencia entre el índice de fluidez MFR_2 (230°C) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) (de viscosidad reducida) y el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) [MFR_2 (RAHECO) - MFR_2 (Pre-RAHECO)] es por lo menos 0.5 g/10 min, más preferiblemente por lo menos 1.0 g/10 min, aún más preferiblemente por lo menos 5.0 g/10 min, aún más preferiblemente en el rango de 1.0 a 15.3 g/10 min, como en el rango de 2.0 a 10.0 g/10min.

La fracción soluble en frío de xileno (XCS) medida de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) es de por lo menos 25% en peso, preferiblemente en el rango de 25 a 50% en peso, más preferiblemente en el rango de 30 a 48% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 38 a 45.

La fracción soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) preferiblemente tiene una viscosidad intrínseca (IV) medida de acuerdo con la ISO 1628/1 (a 135°C en decalina) de por debajo de 3.0 dl/g, más preferiblemente en el rango de 1.4 a por debajo de 2.5 dl/g, aún más preferiblemente en el rango de 1.5 a 2.3 dl/g.

Como se indicó anteriormente el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) comprende por lo menos dos, más preferiblemente comprende dos, aún más preferiblemente comprende dos, fracciones de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y (Pre-R-PP2), las dos fracciones de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y (Pre-R-PP2) difieren entre sí en el contenido de comonomero. De acuerdo con esto se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) sea la fracción pobre en comonomero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) sea la fracción rica comonomero. Con respecto al contenido de comonomero preferido en cada fracción se refiere a la información proporcionada para la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente. Lo mismo aplica para la relación de peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2). También con respecto al requisito se refiere a la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2), respectivamente.

Adicionalmente se prefiere que la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) tengan casi el mismo índice de fluidez. De acuerdo con lo anterior se prefiere que la diferencia entre el índice de fluidez del copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) [MFR (Pre-R-PP) - MFR (Pre-R-PP1)] esté por debajo de +/-1.5 g/10 min, más preferiblemente +/-1.0 g/10 min, aún más preferiblemente +/-0.5 g/10 min. Así en una realización la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) tienen un índice de fluidez MFR_2 (230°C) en el rango de 0.3 a 3.0 g/10 min, más preferiblemente en el rango de 0.6 a 2.5 g/10 min.

Como se mencionó anteriormente la primera fracción de propileno (Pre-R-PP1) es la fracción pobre en comonomero mientras que la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) es la fracción rica comonomero. Un mayor contenido de comonomero también aumenta el contenido soluble de xileno. De esta manera la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) tiene preferiblemente mayor contenido soluble frío de xileno (XCS) que la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2). Por consiguiente, se prefiere que la diferencia entre el contenido soluble frío de xileno (XCS) (en porcentaje en peso) del copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) [XCS (Pre-R-PP) - XCS (Pre-R-PP1)] es por lo menos 14% en peso, más preferiblemente en el rango de 14 a 25% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 15 a 21% en peso. De esta manera en una realización la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido soluble frío de xileno (XCS) en el rango 2 a 12% en peso, más preferiblemente en el rango de 3 a 10% en peso y/o la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) tiene un contenido soluble en frío de xileno (XCS) en el rango de 25 a 60% en peso, más preferiblemente en el rango de 30 a 50% en peso.

Un componente adicional del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) es el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) disperso en la matriz (Pre-M), es decir, en el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP). Con referencia a los comonomeros utilizados en el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) se refiere a la información proporcionada para el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) y especialmente para el copolímero de propileno elastomérico (E). De acuerdo con lo anterior cualquier información proporcionada con respecto al contenido de comonomero y el tipo de comonomero del copolímero de propileno elastomérico (E) se puede utilizar uno a uno para el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E).

Adicionalmente, la relación de peso entre la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) es preferiblemente 30:70 a 70:30, más preferiblemente 35:65 a 65:35, aún más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

ES 2 653 676 T3

De otra parte la relación en peso entre un copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y el copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) preferiblemente es 90:10 a 70:30, más preferiblemente 85:15 a 75:25.

5 Adicionalmente la presente invención también se dirige al uso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para mejorar las propiedades ópticas de una película no orientada, dicha mejora se determinada mediante una turbidez por debajo del 6.0%, más preferiblemente 5.0%, aún más preferiblemente en el rango de 0.5 a 5.0%, como 1.5 a 4.5%, la turbidez se mide en una película de moldeo de 50 μm de acuerdo con el ASTM D1003-00 , en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M),

en el que adicionalmente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

10 (a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,

(b) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) en el rango de 130 a 150°C,

(c) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

15 (d) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 14.0% en peso,

en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(e) un contenido de comonomero en el rango de 20 a 30% en peso y

20 (f) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g.

en donde todavía además

(g) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)

(g1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y

25 (g2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso.

30 Adicionalmente o alternativamente al uso discutido en el párrafo anterior, la presente invención también se dirige al uso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para reducir los extraíbles de una película no orientada, dicha reducción se determina mediante contenido soluble en hexano de por debajo 8.0% en peso, más preferiblemente por debajo de 7.5% en peso, aún más preferiblemente en el rango de 1.0 a 8.0% en peso , aún más preferiblemente en el rango de 2.0 a 7.5% en peso, el contenido soluble en hexano se determina de acuerdo con la FDA (sección 177.1520) en una película de moldeo de 100 μm , en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M),

35

en el que adicionalmente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,

(b) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) en el rango de 130 a 150°C,

40 (c) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

(d) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 15.0% en peso,

en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico

(RAHECO) tiene

(e) un contenido de comonomero en el rango de 20 a 30% en peso y

(f) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g.

5 en donde todavía además

(g) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)

(g1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y

10 (g2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso.

La información adicional acerca del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se proporcionó anteriormente cuando se discutió la película no orientada. Preferiblemente la película no orientada es una película soplada o una película de fundida, se prefiere esta última.

15 La presente invención también se dirige a la fabricación de la presente película no orientada. De acuerdo con lo anterior la presente invención se dirige a un proceso para producir una película no orientada como se definió anteriormente que comprende las etapas de

20 (a) producir en un proceso multietapa que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie un copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) que comprende una matriz (Pre-M) que es un copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) dispersos en dicha matriz (Pre-M), en el que dicho copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene

(a1) un índice de fluidez MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 0.3 a 2.5 g/10 min,

(a2) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

25 en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) de dicho copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 1.4 a por debajo de 3.0 dl/g,

(b) reducir la viscosidad del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) de la etapa (a) obtener un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

30 (b1) un índice de fluidez MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,

(b2) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) en el rango de 130 a 150°C,

(b3) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

35 (b4) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 14.0% en peso,

en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la etapa (b) tiene

(b5) un contenido de comonomero en el rango de 20 a 30% en peso y

40 (b6) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g.

en donde todavía además

(b7) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)

(b7-1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y

5 (b7-2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso,

(c) extrudir dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la etapa (b) en una película no orientada.

Preferiblemente el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

10 (a) polimerizar un primer reactor de propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo por lo tanto una primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1),

(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) en un segundo reactor,

15 (c) polimerizar en dicho segundo reactor en la presencia de una primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-PP2) forman la matriz (Pre-M),

(d) transferir dicha matriz (Pre-M) en un tercer reactor,

20 (e) polimerizar en dicho tercer reactor en la presencia del propileno matriz (Pre-M) y el etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (E), dicha matriz (Pre-M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO).

Las realizaciones preferidas del copolímero de propileno heterofásico (Pre-HECO), el copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1), la segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-R-PP2) y el copolímero elastomérico (Pre-E) hacen referencia a las definiciones dadas anteriormente.

25 El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero de propileno heterofásico (Pre-HECO) se produce en por lo menos dos, como tres, reactores conectados en serie. De acuerdo con lo anterior el proceso actual comprende por lo menos un primer reactor, un segundo reactor y opcionalmente un tercer reactor. El término "proceso de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. De esta manera en el caso en que el proceso consista de tres reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que los procesos generales comprenden por ejemplo una etapa de prepolimerización en un reactor prepolimerización. El término "que consiste de" sólo es una formulación de cierre en vista del proceso principal de polimerización.

El primer reactor es preferiblemente un reactor de lechada y puede ser cualquier reactor de tanque de tanda agitada, simple o continua o reactor de bucle que funciona en volumen o suspensión. Volumen significa una polimerización en un medio de reacción que comprende por lo menos 60% (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención el reactor de suspensión es preferiblemente un reactor de bucle (volumen).

35 El segundo reactor y el tercer reactor son preferiblemente son reactores de fase gas. Dichos reactores de fase de gas pueden ser cualesquiera reactores de lecho de fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente los reactores de fase de gas comprenden un reactor de lecho de fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de por lo menos 0.2 m/sec. De esta manera se aprecia que el reactor de fase de gas es un reactor de tipo de lecho fluidizado del tipo de reactor preferiblemente con un agitador mecánico.

40 De esta manera en una realización preferida el primer reactor es un reactor de lechada, similar al reactor de bucle, mientras que el segundo reactor y el tercer reactor (R3) son reactores de fase gas (GPR). De acuerdo con lo anterior para el proceso actual se utilizan por lo menos tres, preferiblemente tres reactores de polimerización, a saber, un reactor de lechada, reactor similar a bucle, un primer reactor de fase de gas y un segundo reactor de fase de gas conectados en serie. Si se necesita antes del reactor de suspensión se coloca un reactor de prepolimerización.

45 Un proceso multietapas es un proceso "de fase de gas-bucle", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito por ejemplo en la bibliografía de patente tal como en el documento EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en el documento WO 00/68315.

Un proceso de fase de gas de lechada adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Preferiblemente, en el método actual para producir el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) como se definió anteriormente, las condiciones para el primer reactor, es decir, el reactor de suspensión, similar a un reactor de bucle, pueden ser como sigue:

- 5
- la temperatura está dentro del rango de 50°C a 110°C, preferiblemente entre 60°C y 100°C, más preferiblemente entre 68 y 95°C,
 - la presión está dentro del rango de 20 bar a 80 bar, preferiblemente entre 40 bar a 70 bar,
 - se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molecular en una forma conocida per se.

10 Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor se transfiere al segundo reactor, es decir, el reactor de fase de gas, cuando las condiciones son preferiblemente como sigue:

- la temperatura está dentro del rango de 50°C a 130°C, Preferiblemente entre 60°C y 100°C,
- la presión está dentro del rango de 5 bar a 50 bar, preferiblemente entre 15 bar a 35 bar,
- se puede agregar hidrógeno para controlar la masa molar en una forma conocida per se.

La condición en el tercer reactor es similar a la del segundo reactor.

15 El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas de reactor.

En una realización del proceso para producir el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) el tiempo de residencia en el reactor de volumen, por ejemplo el bucle está en el rango de 0.1 a 2.5 horas, por ejemplo, 0.15 a 1.5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase de gas será en general de 0.2 a 6.0 horas, como 0.5 a 4.0 horas.

20 Si se desea, se puede efectuar polimerización en una forma conocida bajo condiciones supercríticas en el primer reactor, es decir, el reactor de suspensión, como en el reactor de bucle, y/o como un modo condensado en los reactores de fase gas.

Preferiblemente el proceso comprende también una prepolimerización con el sistema catalizador, como se describe en detalle adelante, que comprende un procatalizador Ziegler-Natta, un donante externo y opcionalmente un cocatalizador.

25 En una realización preferida, se realiza prepolimerización como polimerización de lechada en volumen en propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con cantidades menores diferentes a reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en ella.

La reacción de polimerización se realiza normalmente a una temperatura de 10 a 60°C, Preferiblemente de 15 a 50°C y más preferiblemente de 20 a 45°C.

30 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser suficientemente alta para mantener la mezcla de reacción en la fase líquida. De esta manera, la presión puede ser de 20 a 100 bar, por ejemplo de 30 a 70 bar.

35 Los componentes de catalizador se introducen todos preferiblemente a la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente (i) de catalizador sólido y el cocatalizador (ii) se pueden cargar por separado es posible que sólo una parte del cocatalizador se introducida en la etapa de prepolimerización y la parte restante en etapas posteriores de polimerización. También en dichos casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtiene allí una reacción de polimerización suficiente.

40 Es posible agregar otros componentes también a la etapa de prepolimerización. De esta manera, se puede agregar hidrógeno en la etapa prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Adicionalmente, se puede agregar aditivo para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

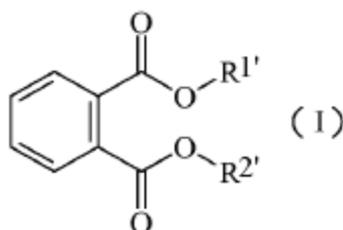
El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro de la experticia de la técnica.

De acuerdo con la invención el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se obtiene mediante un proceso de polimerización multietapa, como se describió anteriormente, en la presencia de un sistema catalizador que comprende como componente (i) un procatalizador Ziegler-Natta que contiene un producto de trans-esterificación de un alcohol inferior y un éster etílico.

5 El procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se prepara al

a) hacer reaccionar un aducto $MgCl_2$ solidificado de emulsión o cristalizado por pulverización y un alcohol C_1-C_2 con $TiCl_4$

b) hacer reaccionar el producto de la etapa a) con un dialquileftalato de la fórmula (I)



10 en el que $R^{1'}$ y $R^{2'}$ son independientemente por lo menos un alquilo C_5

bajo condiciones en donde una transesterificación entre dicho alcohol C_1-C_2 y dicho dialquileftalato de fórmula (I) tiene lugar para formar el donante interno

c) lavar el producto de la etapa b) o

d) opcionalmente reaccionar el producto de la etapa c) con $TiCl_4$ adicional.

15 El procatalizador se produce como se define por ejemplo en las solicitudes de patente WO 87/07620, WO 92/19653, WO 92/19658 y EP 0 491 566.

Primero se forma un aducto de $MgCl_2$ y un alcohol C_1-C_2 de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en el que R es metilo o etilo y n es 1 a 6. Se utiliza preferiblemente etanol como alcohol.

20 El aducto, que se funde primero y luego el pulverizado cristalizado o la emulsión solidificada, se utilizan como portador de catalizador.

En la siguiente etapa el aducto solidificado de emulsión o cristalizado por pulverización de la fórmula $MgCl_2 \cdot nROH$, en el que R es metilo o etilo, preferiblemente etilo y n es 1 a 6, está en contacto con $TiCl_4$ para formar un portador titanizado, seguido por las etapas de

- agregar a dicho portador titanizado

25 (i) un dialquileftalato de fórmula (I) con $R^{1'}$ y $R^{2'}$ independientemente por lo menos un alquilo C_5 , así como por lo menos un alquilo C_8 ,

o preferiblemente

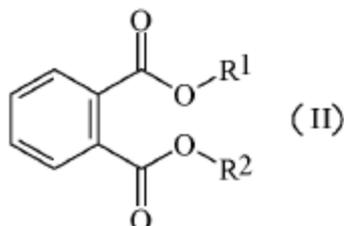
(ii) un dialquileftalato de la fórmula (I) con $R^{1'}$ y $R^{2'}$ que son iguales y que son por lo menos un alquilo C_5 , similar por lo menos a un alquilo C_8 ,

30 o más preferiblemente

(iii) un dialquileftalato de fórmula (I) seleccionado del grupo que consiste de propilhexileftalato (PrHP), dioctileftalato (DOP), di-iso-decileftalato (DIDP) y ditridecileftalato (DTDP), aún más preferiblemente, el dialquileftalato de la fórmula (I) es un dioctileftalato (DOP), como iso-octileftalato o dietilhexileftalato, en particular dietilhexileftalato, para formar primer producto,

35 • someter dicho primer producto, a condiciones de transesterificación adecuadas, es decir, a una temperatura

superior a 100 °C, preferiblemente entre 100 a 150°C, más preferiblemente entre 130 a 150°C, de tal manera que dicho metanol o el etanol se transfieren con dichos grupos ésteres de dicho dialquileftalato de la fórmula (I) para formar preferiblemente por lo menos 80 mol%, más preferiblemente 90 mol%, más preferiblemente 95 mol%, de un dialquileftalato de fórmula (II)



5

siendo R¹ y R² metilo o etilo, preferiblemente etilo,

el dialquileftalato de fórmula (II) es el donante interno y

- recibir dichos productos de transesterificación como la composición de procatalizador (componente (i)).

10

El aducto de la fórmula MgCl₂*nROH, en el que R es metilo o etilo y n es 1 a 6, está en una realización preferida fundido y luego el fundido se inyecta preferiblemente mediante un gas en un disolvente enfriado o un gas enfriado, con lo cual el aducto se cristaliza en una forma morfológicamente ventajosa, como se describe por ejemplo en el documento WO 87/07620.

Este aducto cristalizado se utiliza preferiblemente como el portador catalizador y reacciona con el procatalizador útil en la presente invención como se describe en el documento WO 92/19658 y WO 92/19653.

15

Como el residuo de catalizador se remueve mediante extracción, se obtiene un aducto del portador titanizado y el donante interno, en el que el grupo que se deriva del alcohol éster ha cambiado.

En caso de que permanezca suficiente titaneo en el portador, actuará como un elemento activo del procatalizador.

De otra forma se repite la titanización después del anterior tratamiento con el fin de asegurar una concentración suficiente de titanio y de esta manera la actividad.

20

Preferiblemente el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención contiene 2.5% en peso de titanio a lo sumo, preferiblemente 2.2% en peso a lo sumo y más preferiblemente 2.0% en peso a lo sumo. Su contenido donante esta preferiblemente entre 4 a 12% en peso y más preferiblemente entre 6 y 10% en peso.

25

Más preferiblemente el procatalizador utilizado de acuerdo con la invención se ha producido al utilizar etanol como el alcohol y dioctileftalato (DOP) como dialquileftalato de la fórmula (I), que produce dietileftalato (DEP) como el compuesto donante interno.

Aún más preferiblemente, el catalizador utilizado de acuerdo con la invención es el catalizador BCF20P de borealis (preparado de acuerdo con el documento WO 92/19653 como se divulga en el documento WO 99/24479; especialmente con el uso de dioctileftalato como dialquileftalato de fórmula (I) de acuerdo con el documento WO 92/19658) o el catalizador Polytrack 8502, disponible comercialmente de Grace.

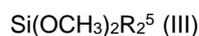
30

Para la producción del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) de acuerdo con la invención el sistema de catalizador utilizado comprende preferiblemente en adición al procatalizador Ziegler-Natta especial un cocatalizador organometálico como componente (ii).

De acuerdo con lo anterior se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste de trialkilamonio, similar a trietilaluminio (TEA), cloruro dialquilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio.

35

El componente (iii) del sistema catalizador utilizado es un donante externo representado por la fórmula (iii)



en el que R⁵ representa un grupo alquilo ramificado de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo ramificada que tiene 3 a 6 átomos de carbono, o un ciclo alquilo que tiene 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente

un ciclo alquilo que tiene 5 a 8 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que el R⁵ se seleccione del grupo que consistente de isopropilo, isobutilo, iso-pentilo, tert-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

5 Mas preferiblemente el donante externo se selecciona del grupo consistente en dietilaminotrietoxisilano [Si(OCH₂CH₃)₃(N(CH₂CH₃)₂)], dicitopentil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(ciclo-pentil)₂], diisopropil dimetoxi silano [Si(OCH₃)₂(CH(CH₃)₂)₂] y mezclas de los mismos.

En una realización adicional, el procatalizador Ziegler-Natta se puede modificar al polimerizar un compuesto vinilo en la presencia del sistema de catalizador, que comprende el procatalizador Ziegler-Natta (componente (i)), un donante externo (componente (iii)) y opcionalmente un cocatalizador (componente (iii)), cuyo compuesto vinilo tiene la fórmula:

10 $\text{CH}_2 = \text{CH-CHR}^3\text{R}^4$

donde R³ y R⁴ forman juntos un anillo aromático saturado, insaturado de 5 o 6 miembros o representa independientemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y el catalizador modificado se utiliza para la preparación del copolímero de propileno heterofásico de acuerdo con esta invención. El compuesto de vinilo polimerizado puede actuar como un agente α -nucleación.

15 Con respecto a la modificación del catalizador se hace referencia a las solicitudes internacionales WO 99/24478, WO 99/24479 y particularmente WO 00/68315, con respecto a las condiciones de reacción que se relacionan con la modificación del catalizador, así como con respecto a la reacción de polimerización.

Como ya se identificó anteriormente, el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) se somete a una etapa de reducción de viscosidad (etapa (b)) obteniendo por lo tanto el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO). La reducción de viscosidad se puede llevar a cabo en cualquier forma conocida, pero normalmente la presente invención prevé reducción de la viscosidad química utilizando un agente de reducción de viscosidad de peróxido. Los agentes de reducción de viscosidad normales son 2,5-dimetil-2,5-bis(tert-butil-peroxi) hexano (DHBP) (vendido por ejemplo bajo los nombres comerciales Luperox 101 y Trigonox 101), 2,5-dimetil-2,5-bis(tert-butil-peroxi) hexano-3 (DYBP) (vendido por ejemplo bajo los nombres comerciales Luperox 130 y Trigonox 145), peróxido de dicumilo (DCUP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Luperox DC y Perkadox BC), di-tert-butil-peróxido (DTBP) (por ejemplo vendido bajo los nombres comerciales Trigonox B y Luperox Di), tert-butil-cumil-peróxido (BCUP) (vendido por ejemplo bajo los nombres comerciales Trigonox T y Luperox 801) y bis (tert-butilperoxiisopropil) benzeno (DIPP) (vendido por ejemplo bajo los nombres comerciales Perkadox 14 y Luperox DC). Cantidades adecuadas de peróxido que se van a emplear de acuerdo con la presente invención no son conocidas en principio por el experto y se pueden calcular fácilmente sobre la base de la cantidad de copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) que se va a someter a reducción de viscosidad, y el MFR₂(230°C) objetivo deseado del producto, es decir el copolímero de propileno heterofásico aleatorio (R-PP) a la instalación y el destino deseado MFR₂(230°C) del producto, es decir, el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), que se va a obtener. De acuerdo con lo anterior, cantidades típicas de agente de reducción de viscosidad de peróxido son de 0.005 a 0.5% en peso, más preferiblemente de 0.01 a 0.2% en peso, basado en la cantidad de polímero de propileno empleado.

Normalmente, la reducción de viscosidad de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un extrusor, de tal manera que, bajo las condiciones adecuadas, se obtiene un aumento del índice de fluidez. Durante la reducción de viscosidad, las cadenas de mayor masa molar del producto de partida se rompen estadísticamente más frecuentemente que las moléculas de menor masa molar, resultando en una reducción general del peso molecular promedio y un aumento en el índice de fluidez.

Los aditivos como se indicó anteriormente se agregan antes o después de la reducción de viscosidad para el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) y el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), respectivamente. Preferiblemente, estos aditivos se mezclan en el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) antes de reducción de viscosidad. En otra realización preferida los aditivos y el agente de degradación (peróxido) se agregan en el mismo proceso de extrusión/mezcla, preferiblemente en una extrusora sinfín doble co-rotatoria como se menciona adelante.

Para mezcla, un compuesto convencional o aparato de mezcla, por ejemplo, un mezclador Banbury, un laminador de goma de 2 rodillos, un coamasador Buss o se puede utilizar una extrusora sinfín doble. Los materiales de polímero recuperados de la extrusora usualmente tienen forma de glóbulos. Estos glóbulos se procesan adicionalmente, por ejemplo mediante proceso de formación de película como se describe adelante.

En el caso de películas no orientadas se produce mediante tecnología de película moldeada, se extrude el copolímero de propileno heterofásico fundido (RAHECO) a través de una boquilla de extrusión de ranura en un rodillo de congelamiento para enfriar el polímero a una película sólida. Normalmente el copolímero de propileno heterofásico

(RAHECO) se comprime en primer lugar y se licuifica en un extrusora, esto es posible para cualquier aditivo que ya esté listo para agregarse al polímero o introducirse en esta etapa a través de una tanda maestra. Luego se obliga al fundido a pasar a través de una boquilla de película plana (boquilla de ranura), y la película extrudida se retira en uno o más rodillos de extracción, durante lo cual se enfría y solidifica. Esto ha probado ser particularmente favorable para conservar los rodillos o en rodillos de extracción, por medio de los cuales la película extrudida se enfría y solidificada, a una temperatura de 10 a 50°C, Preferiblemente de 15 a 40°C.

En el proceso de película soplada el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) fundido se extrude a través de una boquilla anular y sopla dentro de una película tubular al formar una burbuja que se colapsa entre la línea de contacto de los rodillos después de la solidificación. La extrusión por soplado se puede efectuar preferiblemente a una temperatura en el rango de 160 a 240°C, y se enfría por agua o preferiblemente al soplar gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de línea congelada de 0.5 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La relación de soplado debe generalmente estar en el rango de 1.5 a 4, tal como de 2 a 4, preferiblemente 2.5 a 3.5.

En lo siguiente se ilustra adicionalmente la presente invención por medio de ejemplos.

15 Ejemplos

1. métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación aplican para la descripción general anterior de la invención, así como para los ejemplos de adelante a menos que se defina otra cosa. El cálculo del contenido de comonomeros de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente:

$$20 \quad \frac{C(PP) - w(PP1) \times C(PP1)}{w(PP2)} = C(PP2) \quad (I)$$

en la que

w(PP1): es la fracción en peso [en% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

25 w(PP2): es la fracción en peso [en% en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente,

C(PP1): es el contenido de comonomero [en% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

C(PP): es el contenido de comonomero [en% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

30 C(PP2): es el contenido comonomero calculado [en% en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente.

El cálculo del contenido de solubles en frío xileno (XCS) de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente:

$$\frac{XS(PP) - w(PP1) \times XS(PP1)}{w(PP2)} = XS(PP2) \quad (II)$$

en la que

35 w(PP1): es la fracción en peso [en% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

w(PP2): es la fracción en peso [en% en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente,

40 XS(PP1): es el contenido soluble frío xileno (XCS) [en% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

XS(PP): es el contenido soluble frío xileno (XCS) [en% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

ES 2 653 676 T3

XS(PP2): es el contenido soluble frío de xileno (XCS) calculado [en% en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente.

El cálculo del índice de fluidez $MFR_2(230^\circ\text{C})$ de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente:

$$5 \quad MFR(PP2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(PP)) - w(PP1) \times \log(MFR(PP1))}{w(PP2)} \right]} \quad (I)$$

en la que

w(PP1): es la fracción en peso [en% en peso] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

10 w(PP2): es la fracción en peso [en% en peso] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente,

MFR(PP1): es el índice de fluidez $MFR_2(230^\circ\text{C})$ [en g/10 min] de la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y (Pre-R-PP1), respectivamente,

MFR(PP): es el índice de fluidez $MFR_2(230^\circ\text{C})$ [en g/10 min] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

15 MFR(PP2): es el índice de fluidez calculado $MFR_2(230^\circ\text{C})$ [en g/10 min] de la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) y (Pre-R-PP2), respectivamente.

El cálculo del contenido de comonomero de copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente:

$$\frac{C(RAHECO) - w(PP) \times C(PP)}{w(E)} = C(E) \quad (IV)$$

en donde

20 w(PP): es la fracción en peso [en% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

w(E): es la fracción en peso [en% en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente,

C(PP): es el contenido de comonomero [en% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

C(RAHECO): es el contenido de comonomero [en% en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

25 C(E): es el contenido comonomero calculado [en% en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente.

Cálculo del contenido soluble en frío de xileno (XCS) del tercer polipropileno (PP3):

$$\frac{XS(RAHECO) - w(PP) \times XS(PP)}{w(E)} = XS(E) \quad (V)$$

en donde

w(PP): es la fracción en peso [en% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

30 w(E): es la fracción en peso [en% en peso] del copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente,

XS(PP): es el contenido soluble en frío de xileno (XCS) [en% en peso] del copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y (Pre-R-PP),

XS(RAHECO): es el contenido soluble en frío de xileno (XCS) [en% en peso] del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO)

35 XS(E): es el contenido soluble en frío de xileno (XCS) calculado [en% en peso] de copolímero de propileno elastomérico (E) y (Pre-E), respectivamente.

Medidas de espectroscopia de RMN:

- Se registra el espectro ^{13}C -RMN de polipropilenos en un espectrómetro Bruker 400MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 p/p). Para el análisis pentad se hace la asignación de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, and T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988).and Chujo R, et al, Polymer 35 339 (1994).
- Se utiliza medición RMN para determinar la concentración pentad mmmm en una forma bien conocida en la técnica.
- Se determina el número de peso molecular promedio (M_n), el peso molecular promedio ponderado (M_w) y la distribución de peso molecular (MWD) mediante cromatografía de permeación de Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:
- El peso molecular promedio ponderado M_w y la distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n en el que M_n es el número del peso molecular promedio y M_w es el peso molecular promedio ponderado) se mide mediante un método basado en ISO 16014-1:2003 e ISO 16014-4:2003. Se utiliza un instrumento Waters Alliance GPCV 2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con columnas 3 por TSK-gel (GMHXL-HT) de TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L 2,6-ditertbutil-4-metilfenol) como solvente a 145°C y en un índice de flujo constante de 1 mL/min 216.5 μl de solución de muestra se inyectan por análisis. La columna fija se calibra utilizando una calibración relativa con 19 estándares de poliestireno (PS) MWD en el rango de 0.5 kg/mol a 11 500 kg/mol y un grupo de estándares de polipropileno amplio bien caracterizado. Todas las muestras se prepararán al disolver 5-10 mg de polímero en 10 mL (160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y conservando durante 3 horas con agitación continua antes de muestra en el instrumento GPC.
- El MFR₂(230°C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230°C , 2.16 kg de carga).
- La viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135°C).
- Los solubles de xileno (XCS, % en peso): contenidos de solubles fríos de xileno (XCS) se determina a 25°C de acuerdo con la ISO 16152/2005.
- La fracción extraíble con hexano se determina de acuerdo con el método FDA (registro federal, título 21, capítulo 1, parte 177, artículo 1520, s. Anexo B) películas fundidas de 100 μm de espesor producidas sobre una línea de película moldeada monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de congelamiento de 20°C . Se realiza extracción a una temperatura de 50°C y un tiempo de extracción de 30 min.
- El contenido comonomero, especialmente contenido de etileno se mide con espectroscopio infrarrojo de transformación de Fourier (FTIR) calibrado con RMN ^{13}C . Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se prepara una película delgada de la muestra (espesor aproximadamente 250 μm) mediante en prensado caliente. El área de pico absorción 720 y 733 cm^{-1} para copolímeros de propileno etileno se mide con espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. Se evalúan copolímeros de propileno-1-buteno en 767 cm^{-1} . El método se calibra mediante datos de contenido de etileno medidos mediante RMN ^{13}C . Véase también "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 and "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997
- Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medido con calorimetría de exploración diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. El DSC se corre de acuerdo con la ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo calor/frío/calor con un índice de exploración de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en el rango de temperatura de $+23$ a $+210^\circ\text{C}$. Se determina la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de refrigeración, aunque que la temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calefacción
- Transparencia, turbidez y claridad se determinan de acuerdo con el ASTM D1003-00 en placas 60 x 60 x 1 mm^3 moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2 utilizando una temperatura de fusión de 200°C y sobre películas de moldeo de 50 μm de espesor producidas sobre una línea de moldeo de monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de congelamiento de 20°C .
- Módulo de flexión: el módulo de flexión se determina en 3 puntos de flexión de acuerdo con la ISO 178 en barras de prueba de 80 x 10 x 4 mm^3 moldeadas por inyección a 23°C en línea con la EN ISO 1873-2. Se determina la resistencia del impacto mediante la prueba de resiliencia Charpy de acuerdo con la ISO 179 2C/ DIN 53453 /1eA a 23° , y a -20°C al utilizar barras de prueba 80x10x4 mm^3 moldeadas por inyección en línea con EN ISO 1873-2.
- Se determina el módulo de tracción en la dirección de máquina y transversal de acuerdo con la ISO 527-3 a 23°C en películas de moldeo de 130 μm producidas en una línea de película de moldeo de monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de congelamiento 20°C . Se realiza la prueba a una velocidad de cruceta de 1 mm/min.

Energía de penetración total relativa:

5 Se determina la resistencia al impacto de las películas mediante el método “Dynatest” de acuerdo con la ISO 7725-2 a 0°C en películas de moldeo con un espesor de 130 µm producidas sobre una línea de película de moldeo monocapa con una temperatura de fusión de 220°C y una temperatura de rodillo de congelamiento 20°C. El valor “Wbreak” [J/mm] representa la energía de penetración total relativa por mm de espesor que puede absorber una película antes que se rompa rompa dividida por el espesor de la película. Entre mayor sea este valor, mayor es la resistencia del material.

2. Ejemplos

10 El catalizador utilizado en el proceso de polimerización para los ejemplos 1 y 2 de la invención es el catalizador de BCF20P comercial (catalizador Ti-Ziegler-Natta 1.9% en peso como se describe en el documento EP 591 224) de Borealis AG con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donante. La relación de aluminio a donante se indica en la tabla 1.

15 Los polímeros resultantes tenían viscosidad reducida en un extrusor de tornillo doble corotatorio (tipo: Coperion ZSK 57) con cantidades adecuadas de 2,5-dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101 proporcionado por AKZO Nobel, Países Bajos). Como aditivos se agrega 0.05% en peso de estearato de calcio (estearato de calcio SP suministrado por Faci, Italia) y 0.10% en peso de Irganox B 215 (mezcla 1:2 de Irganox 1010 (Pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-tert-butil-4-hidroxitoluil)-propionato y tris (2, 4-di-t-butil-fenil) fosfato) fosfito) de BASF AG, Alemania a polímeros en la misma etapa.

El ejemplo comparativo 1 es borsoft SD233CF grado comercial producido por Borealis que es un copolímero heterofásico aleatorio de etileno-propileno para aplicaciones de película moldeada.

20 Tabla 1: Condiciones de proceso

		IE 1	IE 2	CE 1
Relación Al/donante	[mol/mol]	10	13.9	
Bucle				
Relación H2/C3	[mol/kmol]	0.98	1.46	
Relación C2/C3	[mol/kmol]	4.4	8.9	
MFR ₂	[g/10min]	1.25	1.3	8.0
XCS	[% en peso]	4.1	8.2	n.d.
C2	[% en peso]	2.1	4.5	2.5
GPR 1				
Relación H2/C3	[mol/kmol]	14.1	22	
MFR ₂ de GPR 1	[g/10min]	1.5	2.1	8.0
MFR ₂ total	MFR ₂	1.3	1.75	8.0
XCS de GPR 1	[% en peso]	38	46	n.d.
XCS	[% en peso]	26.5	27.9	
C2 de GPR 1	[% en peso]	10.5	9.8	5.0
C2 total	[% en peso]	7.1	7.3	4.0
GPR 2				

ES 2 653 676 T3

		IE 1	IE 2	CE 1
Relación C2/C3	[mol/kmol]	467	439	
Relación H2/C2	[mol/kmol]	250	250	
MFR ₂ de GPR 2	[g/10min]	1.6	1.9	3.5
MFR ₂	[g/10min]	1.3	1.6	7
XCS de GPR 2	[% en peso]	100	100	n.d.
XCS	[% en peso]	41.7	42.1	
C2 de XCS	[% en peso]	21.6	24.5	
IV de XCS	[dl/g]	1.9	1.6	
C2 de GPR 2	[% en peso]	32.1	35.4	30.7
Contenido C2	[% en peso]	12.1	12.9	8.0
División de bucle/ GPR 1/GPR 2	[% en peso]	32/48/20	38/43/20	34/51/15
MFR ₂ después de reducción de viscosidad	[g/10min]	7.4	9.7	7.5

Tabla 2: Propiedades

		IE 1	IE 2	CE 1
T _m	[°C]	142	133	139
H _m	[J/g]	60.8	63.8	72.0
		IE 1	IE 2	CE 1
T _c	[°C]	102	94	98.9
H _c	[J/g]	54.7	56.1	60.9
C2 tot	[% en peso]	11.7	11.8	8.5
XCS/% en peso	[% en peso]	39.7	37.0	20.9
IV de XCS	[dl/g]	1.64	1.07	1.5
C2 de XCS	[% en peso]	23.4	25.7	28.3
C6 (FDA). 100 µm CF	[% en peso]	6.9	5.0	3.5
Mod. Flex. 23°C	[MPa]	259	239	480
Charpy NIS. 23°C	[kJ/m ²]	77.3	76.46	12.8

ES 2 653 676 T3

Charpy NIS. -20°C	[kJ/m ²]	2.12	2.09	1.6
Turbidez (IM)	[%]	40	45	69
Transparencia (IM)	[%]	82	82	83
Claridad (IM)	[%]	97	97	93
Turbidez (película)	[%]	4.0	3.6	3.8
Transparencia (película)	[%]	94	94	93
Claridad (película)	[%]	97	94	93
Mod.Tens. (película, MD). 23°C	[MPa]	179	171	320
Mod.Tens. (película, TD). 23°C	[MPa]	151	148	270
Wbreak (Dynatest) 0°C	[J/mm]	17	15	15

REIVINDICACIONES

1. Una película no orientada que comprende por lo menos 70% en peso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M),
- 5 en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene
- (a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,
- (b) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) en el rango de 130 a 150°C,
- 10 (c) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,
- (d) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 14.0% en peso,
- en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene
- (e) un contenido de comonomero en el rango de 20 a 30% en peso y
- 15 (f) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g,
- en donde todavía además
- (g) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)
- (g1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y
- 20 (g2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso.
- 25 2. Película no orientada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los comonomeros del copolímero de propileno aleatorio (R-PP), la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) son etileno y/o C_4 a C_{12} α -olefina.
3. Una película no orientada de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que dicha película tiene
- (a) un módulo de tracción en dirección de máquina medido sobre una película de moldeo con un espesor de 130 μ m de acuerdo con la ISO 527-3 a 23°C y una velocidad de cruceta de 1 mm/min en el rango de 100 a 250 MPa,
- 30 y/o
- (b) una energía de penetración total relativa (W_{break}) según se determina por el método "Dynatest" de acuerdo con la ISO 7725-2 a 0°C en una película de moldeo con un espesor de 130 μ m en el rango de 10 a 50 J/mm.
4. Película no orientada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha película tiene
- (a) una transparencia de por lo menos 90%,
- 35 y/o
- (b) una turbidez de por debajo de 6.0%
- y/o
- (c) una claridad de por lo menos 92%,

ES 2 653 676 T3

medida sobre una película de moldeo de 50 µm de acuerdo con el ASTM D1003-00.

5. Película no orientada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha película tiene un contenido soluble en hexano determinado de acuerdo con la FDA (sección 177.1520) sobre una película de moldeo de 100 µm por debajo de 8.0% en peso.

5 6. Película no orientada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) ha tenido viscosidad reducida

10 7. Película no orientada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) antes de reducción de viscosidad es un copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) que comprende una matriz (Pre-M) que es un copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) disperso en dicha matriz (Pre-M), dicho copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene

(a) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 0.3 a 2.5. g/10 min,

(b) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

15 en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) antes de reducción de viscosidad tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 1.4 a por debajo de 2.5 dl/g.

8. Película no orientada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la película no orientada es una película moldeada o una película soplada.

20 9. Proceso para producir una película no orientada de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes que comprende las etapas de

25 (a) producción en un proceso multietapa que comprende por lo menos dos reactores conectados en serie un copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) que comprende una matriz (Pre-M) que es un copolímero de propileno aleatorio (Pre-R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (Pre-E) disperso en dicha matriz (Pre-M), en donde dicho copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene

(a1) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 0.3 a 2.5 g/10 min,

(a2) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

30 en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) de dicho copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) tiene una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 1.4 a por debajo de 2.5 dl/g.

(b) reducir la viscosidad del copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO) de la etapa (a) obtener un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO), dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(b1) un índice de fluidez MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,

35 (b2) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) en el rango de 130 a 150°C,

(b3) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

(b4) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 14.0% en peso,

40 en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la etapa (b) tiene

(b5) un contenido de comonomero en el rango de 20 a 30% en peso y

(b6) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135 °C) en el rango

de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g.

en donde todavía además

(b7) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)

(b7-1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y

- 5 (b7-2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso,

(c) extrudir dicho copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) de la etapa (b) en una película no orientada.

- 10 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que

(a) en un primer reactor de propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ se polimerizan obteniendo una primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1),

(b) transferir dicha primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) en un segundo reactor,

- 15 (c) polimerizar en dicho segundo reactor en la presencia de la primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) propileno y etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo una segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-PP2), dicha primera fracción de copolímero de propileno (Pre-PP1) y dicha segunda fracción de copolímero de propileno (Pre-PP2) forman la matriz (Pre-M),

(d) transferir dicha matriz (Pre-M) en un tercer reactor,

- 20 (e) polimerizar en dicho tercer reactor en la presencia del propileno de matriz (Pre-M) y el etileno y/o α -olefina C₄ a C₁₂ obteniendo un copolímero de propileno elastomérico (E), dicha matriz (Pre-M) y dicho copolímero de propileno elastomérico (E) forman el copolímero de propileno heterofásico (Pre-RAHECO).

11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la película no orientada y/o el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se define adicionalmente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1 a 5 y 8.

- 25 12. Uso de un copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) para mejorar las propiedades ópticas de una película no orientada, dicha mejora se determina mediante una turbidez por debajo del 6.0%, la turbidez se mide sobre una película moldeada de 50 μ m de acuerdo con ASTM D1003-00, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) comprende una matriz (M) que es un copolímero de propileno aleatorio (R-PP) y un copolímero de propileno elastomérico (E) disperso en dicha matriz (M),

en la que adicionalmente el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

- 30 (a) un índice de fluidez MFR₂ (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 en el rango de 2.0 a 15.0 g/10 min,

(b) una temperatura de fusión T_m determinada mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) en el rango de 130 a 150°C,

(c) un contenido soluble en frío de xileno (XCS) determinado de acuerdo con la ISO 16152 (25°C) en el rango de 25 a 50% en peso,

- 35 (d) un contenido de comonomero en el rango de 10.0 a 14.0% en peso,

en el que adicionalmente el contenido soluble en frío de xileno (XCS) del copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) tiene

(e) un contenido de comonomero en el rango de 20 a 30% en peso y

- 40 (f) una viscosidad intrínseca (IV) determinada de acuerdo con la DIN ISO 1628/1, (en Decalina a 135°C) en el rango de 0.8 a por debajo de 1.7 dl/g,

en donde todavía además

(g) el copolímero de propileno aleatorio (R-PP)

(g1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 6.0 a 9.0% en peso; y

5 (g2) comprende por lo menos dos fracciones de copolímero de propileno (R-PP1) y (R-PP2), en donde la primera fracción de copolímero de propileno (R-PP1) tiene un contenido de comonomero en el rango de 2.0 a 6.0% en peso y la segunda fracción de copolímero de propileno (R-PP2) tiene un contenido de comonomero en el rango de 8.0 a 11.0% en peso.

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el copolímero de propileno heterofásico (RAHECO) se define adicionalmente de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1, 2, 6 y 7.

10 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que la película no orientada es una película moldeada o una película soplada.