

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 386**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2020** **E 20195637 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3967716**

54 Título: **Artículo a base de polipropileno que tiene una mayor retención de la tensión superficial**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

WANG, JINGBO;
GAHLEITNER, MARKUS;
BERNREITNER, KLAUS;
LESKINEN, PAULI;
NIEDERSUESS, PETER y
ORTNER, STEFAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 984 386 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

Artículo a base de polipropileno que tiene una mayor retención de la tensión superficial

- 5 La presente invención está relacionada con un proceso para la producción de un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial mejorada, y con el artículo a base de polipropileno que tiene una tensión superficial mejorada.
- 10 Los artículos, tales como películas, fabricados con copolímeros aleatorios de polipropileno son muy habituales dentro de la industria de los polímeros y se utilizan en aplicaciones que requieren propiedades ópticas superiores, tales como brillo, transparencia, suavidad de la superficie, planaridad y buena resistencia al desgarro.
- 15 Las películas fabricadas mediante extrusión de película soplada o de película fundida se utilizan ampliamente para numerosas aplicaciones, por ejemplo, en envases de alimentos y textiles, envolturas de flores, como protectores de páginas de álbumes de fotos, como sustratos de recubrimiento en procesos de recubrimiento por extrusión o laminación sobre otros materiales en la formación de películas más complejas.
- 20 Estas películas son conocidas por su buena transparencia, claridad o brillo y fácil procesabilidad. Se pueden producir en líneas de extrusión de alta velocidad, incluso con espesores bajos.
- 25 Mientras que las propiedades mecánicas, químicas y de procesamiento hacen del polipropileno el material elegido en una amplia gama de aplicaciones, su escasa reactividad química y su baja energía superficial plantean problemas en aplicaciones que requieren impresión, recubrimiento, unión o adhesión a otros sustratos más polares. Para estas aplicaciones, por tanto, es necesario someter el polipropileno a un tratamiento de modificación superficial que aumente la energía superficial.
- La energía superficial de un polímero es importante para humedecer y/o poner en contacto un artículo final con tintas, pegamento o revestimientos. Cuanto mayor sea la energía superficial, mejor será la humectación.
- 30 Idealmente, la energía superficial del polímero es mayor que la tensión superficial, por ejemplo, de la tinta utilizada para imprimir o del pegamento utilizado para la laminación para conseguir una buena unión entre la tinta, el recubrimiento o el pegamento con la superficie respectiva.
- 35 En aplicaciones de impresión, la energía superficial debe aumentarse desde aproximadamente 30 dinas/cm (0,30 mN/cm) de los artículos poliméricos sin tratar a aproximadamente de 38 dinas/cm (0,38 mN/cm) para ser imprimibles con tintas a base de solventes y a aproximadamente 45 dinas/cm (0,45 mN/cm) para ser imprimible con tintas a base de agua.
- 40 Aumentar la energía superficial del polipropileno es especialmente difícil, ya que la energía requerida para aumentar la energía superficial es mucho mayor que para otros polímeros.
- Los métodos adecuados para aumentar la energía superficial del polipropileno incluyen tratamiento químico, tratamiento con llama y tratamiento corona. En el tratamiento con llama, la superficie del polipropileno se trata con una llama de gas oxidante. En el tratamiento corona, la superficie de polipropileno se trata con aire ionizado eléctricamente.
- 45 Todos los métodos tienen en común que se generan centros oxidados, que facilitan la adherencia de tintas, etc.
- Con el paso del tiempo, el nivel de dinas obtenido disminuirá. Posteriormente, el polipropileno tratado puede requerir un tratamiento de "renovación" antes de una posterior transformación. Esto requiere una etapa de manipulación adicional y un esfuerzo adicional para la industria del envasado.
- 50 De ahí que sea una necesidad permanente de la industria del envasado que la energía superficial, respectivamente, la tensión, después del tratamiento de la superficie está en un nivel alto y permanece en un nivel elevado el mayor tiempo posible, para proporcionar más flexibilidad en los procesos de producción e impresión para lograr una calidad de impresión satisfactoria.
- 55 Ya se han hecho varias propuestas sobre este tema.
- Por ejemplo, el documento WO 2008155404 A1 trata sobre polipropileno con una respuesta mejorada a tratamientos que aumentan la energía superficial y propone el uso de polietileno catalizado por metaloceno como aditivo.
- 60 La densidad del polietileno catalizado por metaloceno es de al menos 920 kg/cm³ o superior. Sin embargo, la solicitud no contiene ningún ejemplo que demuestre el efecto pretendido y el aditivo necesariamente dará como resultado una peor transparencia.
- 65 El documento WO 2016091925 A1 propone utilizar una mezcla de un copolímero aleatorio de propileno con un plastómero a base de etileno que tiene una densidad inferior a 915 kg/cm³ para la producción de una película de

poliolefina tratada con corona, de modo que los copolímeros aleatorios de propileno usados son polímeros producidos en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. También en este caso, la transparencia de la película se reduce.

El documento WO 2017097579 A1 describe el uso de una combinación de copolímeros de propileno-1-hexeno y un copolímero de propileno-etileno para lograr una buena retención de dinas. Ambos tipos de copolímeros se producen con catalizadores estereoespecíficos de Ziegler-Natta sobre un soporte de dihaluros de magnesio.

El inconveniente general de estas propuestas es que, además del polipropileno, se requiere un componente polimérico adicional en forma de polietileno catalizado por metaloceno o el segundo copolímero de propileno.

Aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en ese campo, todavía es necesario seguir mejorando y, por tanto, diseñar materiales que conduzcan a una tensión superficial mejorada directamente después del tratamiento de la superficie, que además mantengan ese nivel elevado el mayor tiempo posible.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que las necesidades analizadas anteriormente pueden lograrse mediante un diseño específico de un copolímero aleatorio de polipropileno catalizado con metaloceno.

Sumario de la invención

Por lo tanto, la presente invención está relacionada con un proceso para la producción de un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial mejorada, comprendiendo dicho proceso las etapas de

A) proporcionar un copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno que tiene

(a) un contenido de etileno, determinado por espectroscopía de RMN como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición", en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso sobre el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno;

(b) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min;

(c) una temperatura de fusión Tf, determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición", de 115 a 150 °C;

(d) una fracción soluble en xileno en frío (XCS; norma ISO 16152, 2005; 25 °C) del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso y

(e) un contenido de regiodefectos 2,1 en el intervalo del 0,05 al 1,5% molar, determinado por espectroscopía de RMN de ¹³C como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición";

B) formar un artículo a partir del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno con un espesor en el intervalo de 1,0 a 1000 µm y

C) someter una o más superficies de dicho artículo a un tratamiento que aumenta la tensión superficial para producir un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial mejorada, en donde el tratamiento de aumento de la tensión superficial de la etapa C) es un tratamiento químico, un tratamiento de corona o un tratamiento con llama, y

en donde el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno es el único polímero utilizado para formar el artículo.

Sorprendentemente se ha descubierto que mediante el uso del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno específico se pueden producir artículos que tienen una retención de tensión superficial mejorada sin la necesidad de otro componente polimérico.

Además, tales artículos tienen una tensión superficial más alta directamente después del tratamiento superficial y una retención de la tensión superficial mejorada en comparación con los artículos fabricados a partir de polímeros de polipropileno catalizados por Ziegler-Natta.

Descripción detallada

El proceso para la producción de un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial mejorada de acuerdo con la presente invención comprende como primera etapa A) proporcionar un copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno que tiene

(a) un contenido de etileno, determinado por espectroscopía de RMN como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición", en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso sobre el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno;

(b) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min;

(c) una temperatura de fusión Tf, determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 como se describe en

el presente documento en la sección "Métodos de medición", en el intervalo de 115 a 150 °C;

(d) una fracción soluble en xileno en frío (XCS; norma ISO 16152, 2005; 25 °C) del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso y

(e) un contenido de regiodefectos 2,1 en el intervalo del 0,05 al 1,5% molar, determinado por espectroscopía de RMN de ^{13}C como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición".

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) utilizado de acuerdo con la invención es un copolímero aleatorio de propileno y etileno como comonomero.

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se obtiene en presencia de un catalizador de metalloceno.

Por lo tanto, la expresión copolímero aleatorio de propileno-etileno catalizado por metalloceno significa que el polímero se produce en presencia de un catalizador de metalloceno.

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) usado de acuerdo con la presente invención se caracteriza por un contenido de comonomero de etileno de moderado a bajo.

En consecuencia, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) tiene un contenido de etileno, determinado por espectroscopía de RMN como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición", en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1,5 al 6,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1,8 al 4,0% en peso, y aún más preferentemente en el intervalo del 2,0 al 3,5% en peso sobre el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO).

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) tiene un índice de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min, preferentemente en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 3,0 a 12,0 g/10 min e incluso más preferentemente en el intervalo de 5,0 a 10,0 g/10 min.

Además, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se define por el contenido de la fracción soluble en xileno en frío (XCS) determinado a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 2005. En consecuencia, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se caracteriza por un contenido fracción soluble en xileno soluble en frío (XCS) del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso.

Preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) tiene un contenido de fracción soluble en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,5 al 4,0 % en peso y más preferentemente en el intervalo del 0,8 al 3,0 % en peso.

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se define además por la temperatura de fusión (T_f) medida mediante DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición". En consecuencia, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) tiene una temperatura de fusión T_f en el intervalo de 115 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 120 °C a 145 °C, y más preferentemente en el intervalo de 125 °C a 143 °C, tal como el intervalo de 130 °C a 141 °C.

Además, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se define por su contenido de regiodefectos 2,1 en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en moles, determinado por espectroscopía de RMN de ^{13}C como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición". Preferentemente, el contenido de regiodefectos 2,1 está en el intervalo del 0,10 al 1,2 % en moles, tal como en el intervalo del 0,15 al 1,0 % en moles.

El término regiodefectos 2,1 utilizado según la presente invención es la suma de los regiodefectos aislados 2,1e [21e] y el regiodefecto 2,1 adyacente a etileno [E21], como también se describe en la parte experimental de la invención.

En concreto, los polipropilenos preparados usando un catalizador de metalloceno proporcionan una microestructura diferente en comparación con los polipropilenos preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta (ZN). La diferencia más significativa es la presencia de regiodefectos en los polipropilenos fabricados con metalloceno. Estos regiodefectos pueden ser de diferentes tipos, a saber, regiodefectos 2,1, incluidos 2,1-eritro [21e], regiodefectos 2,1 adyacente a etileno [E21], defectos 2,1-treo y 3,1. Se puede encontrar una descripción detallada de la estructura y el mecanismo de formación de regiodefectos en el polipropileno en Chemical Reviews, 2000,100(4), págs. 1316-1327. Al introducir defectos en la cadena del polímero, tales como comonomeros, estéreoerrores o regiodefectos, las propiedades físicas del polipropileno se pueden modificar. En concreto, al aumentar la cantidad de defectos de la cadena, se puede reducir la cristalinidad y el punto de fusión del polipropileno.

Para facilitar el procesamiento, en especial el procesamiento de películas, también es deseable que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) usado de acuerdo con la presente invención tenga una temperatura de cristalización adecuada incluso en ausencia de agentes nucleantes. Preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) tiene por tanto una temperatura de cristalización T_c , determinada por DSC ("differential scanning calorimetry", calorimetría diferencial de barrido) de acuerdo con la norma ISO 11357 como se describe en el presente documento en la sección "Métodos de medición", en el intervalo de 85 °C a 120 °C, más preferentemente en

el intervalo de 90 °C a 115 °C, tal como en el intervalo de 95 °C a 113 °C.

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) también tiene preferentemente un módulo de flexión determinado de acuerdo con la norma ISO 178 en muestras moldeadas por inyección de 600 a menos de 1500 MPa, preferentemente en el intervalo de 700 a 1400 MPa.

Por lo tanto, en otra realización, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) usado según la presente invención tiene

- (a) un contenido de etileno en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso;
- (b) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min;
- (c) una temperatura de fusión T_f determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 de 115 °C a 150 °C;
- (d) una fracción soluble en xileno en frío (XCS) del 0,1 % en peso a menos del 5,0 % en peso,
- (e) un contenido de regiodefectos 2,1 en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en moles, determinado mediante espectroscopia de RMN de ¹³C y
- (f) una temperatura de cristalización T_c determinada por DSC (calorimetría diferencial de barrido) de acuerdo con la norma ISO 11357 en el intervalo de 85 °C a 120 °C, preferentemente de 90 °C a 115 °C y/o
- (g) un módulo de flexión determinado de acuerdo con la norma ISO 178 en muestras moldeadas por inyección de 600 a menos de 1500 MPa, preferentemente en el intervalo de 700 a 1400 MPa.

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) puede ser unimodal o multimodal, tal como bimodal en vista del contenido de comonómero y/o MFR₂ y puede comprender, y preferentemente consiste en fracciones de polímero (RACO-1) y (RACO-2).

Por lo tanto, de acuerdo con otra realización, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) comprende

del 30,0 al 70,0 % en peso de una fracción de polímero (RACO-1) que tiene

- (i) un contenido de etileno en el intervalo del 1,5 al 5,5 % en peso y
- (b) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min y

del 70,0 al 30,0 % en peso de una fracción de polímero (RACO-2) que tiene

- (i) un contenido de etileno en el intervalo del 2,2 al 8,0 % en peso y
- (b) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 4,0 a 12,0 g/10 min.

Más preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) comprende del 40,0 al 70,0 % en peso de la fracción de polímero (RACO-1) y del 30,0 al 60,0 % en peso de la fracción de polímero (RACO-2). Aún más preferentemente, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) comprende del 45,0 al 65,0 % en peso de la fracción de polímero (RACO-1) y del 35,0 al 55,0 % en peso de la fracción de polímero (RACO-2).

En el caso de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) unimodal, el copolímero se puede producir en un proceso de polimerización de una etapa, de modo que el copolímero consiste en sólo una fracción o el copolímero puede producirse en un proceso de polimerización de al menos dos etapas, de modo que las condiciones de polimerización se eligen de manera que las fracciones producidas en los diferentes reactores, por ejemplo, (RACO-1) y (RACO-2), tienen las mismas propiedades, tales como el contenido de comonómero y el MFR₂.

En el caso de un copolímero aleatorio bimodal de propileno-etileno (RACO) multimodal, tal como bimodal, el copolímero se produce en un proceso de polimerización de al menos dos etapas, de modo que las condiciones de polimerización se eligen de manera que las fracciones producidas en los diferentes reactores, por ejemplo, (RACO-1) y (RACO-2), tienen al menos una propiedad diferenciadora, tal como el contenido de comonómero y/o el MFR₂.

Por lo tanto, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se prepara en un reactor o se prepara preferentemente polimerizando propileno y etileno mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores conectados en serie en presencia de un catalizador de metaloceno.

Por tanto, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se prepara preferentemente en un proceso de polimerización secuencial que comprende al menos dos reactores de polimerización (R1) y (R2), de modo que en el primer reactor de polimerización (R1) se produce una primera fracción de polímero (RACO-1), que se transfiere, posteriormente, al segundo reactor de polimerización (R2). A continuación, en el segundo reactor de polimerización (R2), se produce una segunda fracción de polímero (RACO-2) en presencia de la primera fracción de polímero (RACO-1).

Los procesos de polimerización que son adecuados para producir el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) generalmente comprenden al menos dos etapas de polimerización y cada etapa puede llevarse a cabo en solución, suspensión, lecho fluidizado, en masa o fase gaseosa.

5 La expresión "reactor de polimerización" indicará que tiene lugar la polimerización principal. Por tanto, en caso de que el proceso consista en uno o dos reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el sistema global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. La expresión "consiste en" es solo una formulación cerrada a la vista de los reactores de polimerización principales.

10 La expresión "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se produce en al menos dos reactores, preferentemente dos reactores, conectados en serie. En consecuencia, tal sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2) y, opcionalmente, un tercer reactor de polimerización (R3). Preferentemente, dicho sistema de polimerización comprende al menos un primer reactor de polimerización (R1) y un segundo reactor de polimerización (R2).

El primer reactor de polimerización (R1) es preferentemente un reactor de suspensión y puede ser cualquier reactor de bucle o reactor de tanque agitado continuo o simple que funcione en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómeros. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión es preferentemente un reactor de bucle (en masa).

El segundo reactor de polimerización (R2) y el tercer reactor de polimerización (R3) opcional son preferentemente reactores de fase gaseosa ("gas phase reactors", GPR), es decir, un primer reactor de fase gaseosa (GPR1) y un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2). Un reactor de fase gaseosa (GPR), de acuerdo con la presente invención, es preferentemente un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho fluidizado rápido o un reactor de lecho de sedimentos o cualquier combinación de estos.

Un proceso multietapa preferente es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o WO 00/68315.

Otro proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado es el proceso Spheripol® de Basell.

35 Preferentemente, en el presente proceso para producir el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión ("slurry reactor", SR), al igual que un reactor de bucle ("loop reactor", LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 40 °C a 110 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C, más preferentemente entre 65 °C y el 95 °C,
- la presión está del intervalo entre 20 bares y 80 bares, preferentemente entre 40 bares y 70 bares,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

Posteriormente, la mezcla de reacción del primer reactor (R1) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, al reactor de fase gaseosa (GPR1), donde las condiciones son preferentemente las siguientes:

- la temperatura está en el intervalo de 50 °C a 130 °C, preferentemente entre 60 °C y 100 °C,
- la presión está del intervalo entre 5 bares y 50 bares, preferentemente entre 15 bares y 35 bares,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida *per se*.

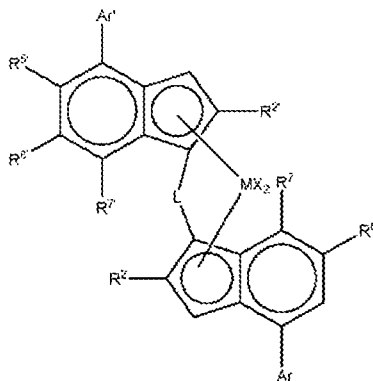
El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) usado de acuerdo con la presente invención se produce en presencia de un catalizador de metaloceno.

Por lo tanto, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) se produce preferentemente mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- a) polimerizar, en un primer reactor (R1), propileno y etileno, obteniéndose una fracción de polímero (RACO-1) del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO),
 - b) transferir dicha fracción de polímero (RACO-1) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R2),
 - c) introducir en dicho segundo reactor (R2) propileno y etileno,
 - d) polimerizar, en dicho segundo reactor (R2) y en presencia de dicha fracción de polímero (RACO-1), el propileno y el etileno, obteniéndose la fracción de polímero (RACO-2)
- formando dicha fracción de polímero (RACO-1) y dicha fracción de polímero (RACO-2) el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) como se definió anteriormente,

de modo que la polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador de metalloceno que comprende

(i) un complejo de fórmula (I):



en donde

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado entre $-R^1_2C-$, $-R^1_2C-CR^1_2-$, $-R^1_2Si-$, $-R^1_2Si-SiR^1_2-$, $-R^1_2Ge-$, en donde cada R^1 es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_1-C_{20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

R^2 y $R^{2'}$ son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos halo;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; en donde $R^{6'}$ es preferentemente un grupo alquilo terciario

R^7 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^{7'}$ es hidrógeno;

Ar y Ar' son cada uno es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar o Ar', estando dicho anillo en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 ;

cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ;

y

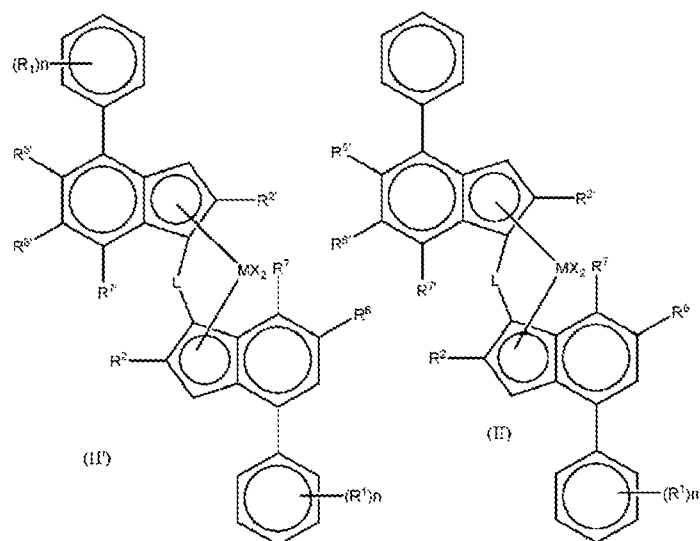
(ii) un cocatalizador que comprende al menos uno o dos compuestos de un metal del grupo 13, por ejemplo, un compuesto de Al y/o boro.

Más preferentemente, se usa un sistema de cocatalizadores que comprende un cocatalizador que contiene boro, tal como un borato, y un cocatalizador de aluminóxano.

Aún más preferentemente, el catalizador está sobre un soporte de sílice.

Catalizador añadido:

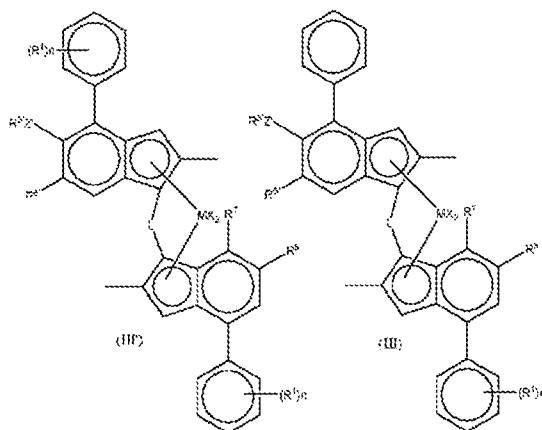
El catalizador usado en el proceso de la invención está en forma de partículas sólidas. Puede estar sobre un soporte convencional, tal como sílice, conocido por los expertos en la técnica. Los complejos preferidos para su uso en la invención son de fórmula (II') o (II)



en donde

- 5 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀;
 10 cada R² o R²¹ es un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 R⁵ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo Z'R³;
 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 R⁶ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀; preferentemente un grupo alquilo terciario;
 15 R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo ZR³;
 R⁷¹ es hidrógeno;
 Z y Z' son independientemente O o S;
 R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;
 R³ es un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 20 cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;
 y cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Otros complejos preferidos para su uso en la invención son de fórmula (III') o (III):



- 25 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;
 30 L es un puente divalente seleccionado de -R'₂C- o -R'₂Si-, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;
 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 R⁶ es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀, preferentemente un grupo alquilo terciario;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o alquilo OC_{1-6} ;

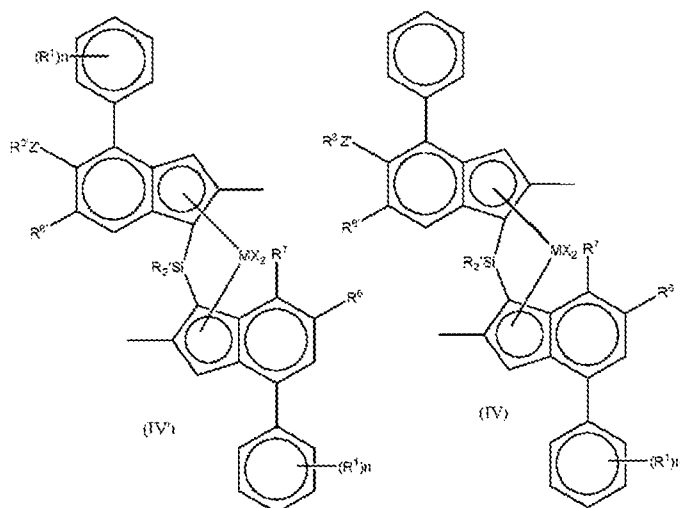
Z' es O o S;

$R^{3'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2; y cada R^1 es independientemente un grupo alquilo C_{1-10} .

5

Otros complejos preferidos para su uso en la invención son de fórmula (IV') o (IV):



10

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} o cicloalquilo C_{3-7} ;

R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;

15

$R^{6'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} , preferentemente un grupo alquilo terciario;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o alquilo OC_{1-6} ;

Z' es O o S;

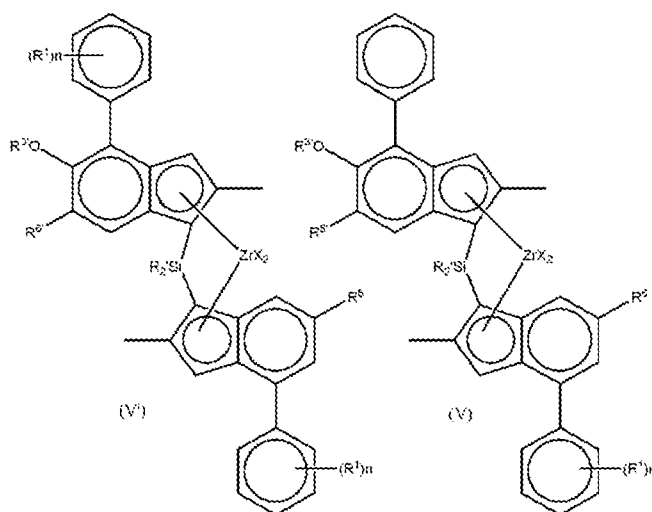
$R^{3'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

n es independientemente 0, 1 a 2; y

20

cada R^1 es independientemente un grupo alquilo C_{3-8} .

Lo más preferentemente, el complejo para su uso en la invención es de fórmula (V') o (V):



25

en donde cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} , un grupo alquilo C_{1-6} , fenilo o bencilo;

R' es independientemente un alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-10} ;

R^1 es independientemente alquilo C_{3-8} ;

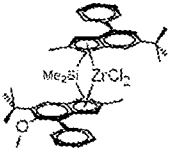
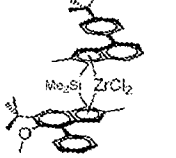
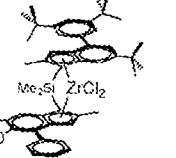
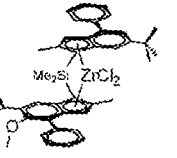
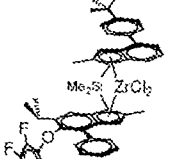
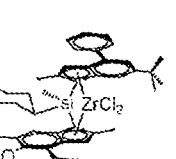
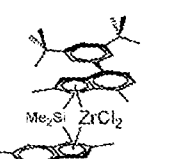
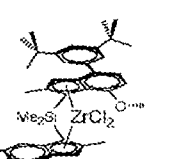
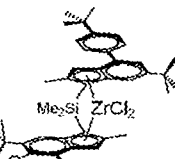
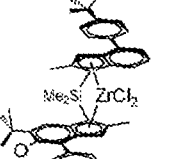
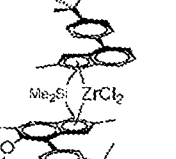
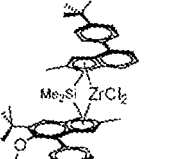
30

R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{3-8} ;

$R^{6'}$ es un grupo alquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-10} , preferentemente un grupo alquilo C_{4-8} terciario;

R³ es un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y n es independientemente 0, 1 o 2.

Los compuestos específicos de la invención incluyen:

			
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind)ZrCl ₂
			
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC ₆ F ₅)-6-iPr-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂
			
rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu ₂ Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl ₂	rac-anti-Me ₂ Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl ₂

Más preferentemente se utiliza rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂.

Los ligandos requeridos para formar los complejos y, por tanto, los catalizadores de la invención se pueden sintetizar mediante cualquier proceso y el químico orgánico experto podría idear diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. Por ejemplo, el documento WO2007/116034 divulga la química necesaria. Los protocolos sintéticos también se pueden encontrar, en general, en los documentos WO2002/02576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052, WO2011/076780, WO2013/007650, WO2015/158790 y WO2018/122134. La sección de ejemplos también proporciona a la persona experta una orientación suficiente.

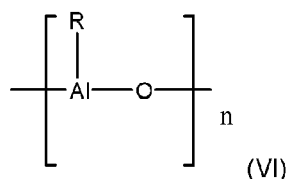
Cocatalizador

Para formar especies catalíticas activas, normalmente resulta necesario emplear un cocatalizador, como bien es sabido en la técnica. Los cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos de metales del grupo 13, tales como los compuestos de organoaluminio o los cocatalizadores que contienen boro o combinaciones de los mismos, usados para activar catalizadores de metaloceno, son adecuados para su uso en la presente invención.

En una realización preferida de la presente invención, se usa un sistema de cocatalizador que comprende un cocatalizador que contiene boro, por ejemplo, un cocatalizador de borato, y un cocatalizador de aluminóxano.

El sistema de catalizadores de la polimerización de sitio único usado en la invención puede comprender, por lo tanto, (i) un complejo, tal como se ha definido anteriormente, y un cocatalizador de aluminóxano.

El cocatalizador de aluminóxano puede ser uno de fórmula (VI):



en donde n es de 6 a 20 y R tiene el siguiente significado.

Los aluminoxanos se forman tras la hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo, aquellos de fórmula AlR_3 , AlR_2Y y $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$, en donde R puede ser, por ejemplo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferentemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilalquilo o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ y/o fenilo o naftilo, y en donde Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, preferentemente metoxi o etoxi. Los aluminoxanos que contienen oxígeno resultantes no son compuestos puros en general, sino mezclas de oligómeros de fórmula (VI).

El aluminoxano preferido es el metilaluminoxano (MAO).

Puesto que los aluminoxanos utilizados de acuerdo con la invención como cocatalizadores no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminoxano en lo sucesivo en el presente documento se basa en su contenido de aluminio.

De acuerdo con la presente invención, también se puede usar un cocatalizador que contiene boro.

Los cocatalizadores que contienen boro de interés incluyen aquellos de fórmula (VII)



en donde Y es el mismo o diferente y es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo, teniendo cada uno de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Los ejemplos preferidos de Y son flúor, trifluorometilo, grupos fluorados aromáticos, tales como p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Las opciones preferidas son trifluoroborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(pentafluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

Se da especial preferencia al tris(pentafluorofenil)borano.

Sin embargo, se prefiere que, como cocatalizador que contiene boro, se usen boratos, es decir, compuestos que contienen un borato.

Estos compuestos contienen, por lo general, un anión de fórmula:



en donde Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo haloalquilo C_{1-6} o halo. Las opciones preferidas son fluoro o trifluorometilo. Lo más preferentemente, el grupo fenilo está perfluorado.

Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión débilmente coordinante, tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato o tetraquis(3,5-di(trifluorometil)fenil)borato. Los contraiones adecuados son derivados de amina o anilina protonados, tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanolinio, difenilamonio, N,N-dimetilanolinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanolinio o p-nitro-N,N-dimetilanolinio.

Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen:

tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,
tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,
tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,
N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilanoliniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,

o ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se da preferencia al trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato o N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente usar un cocatalizador de aluminoxano, tal como MAO, junto con un cocatalizador que contiene boro, tal como un cocatalizador de borato.

Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas por la persona experta.

Preferentemente, la cantidad de cocatalizador se elige para alcanzar las proporciones molares definidas como sigue.

La proporción molar de las cantidades introducidas de boro (B) respecto al ion metálico (M) (preferentemente, circonio) del metaloceno boro/M puede estar en el intervalo de 0,1:1 a 10:1 mol/mol, preferentemente de 0,3:1 a 7:1, especialmente de 0,3:1 a 5:1 mol/mol.

Aún más preferentemente, la proporción molar de las cantidades introducidas de boro (B) respecto al ion metálico (M) (preferentemente, circonio) del metaloceno boro/M es de 0,3:1 a 3:1 mol/mol.

La proporción molar del Al del aluminoxano respecto al ion metálico (M) (preferentemente, circonio) del metaloceno Al/M puede estar en el intervalo de 1:1 a 2.000:1 mol/mol, preferentemente de 10:1 a 1000:1 mol/mol y más preferentemente de 50:1 a 600:1 mol/mol.

Sistema catalizador

El sistema catalizador utilizado para fabricar los copolímeros aleatorios C_2C_3 de la invención se proporcionan idealmente en forma de partículas sólidas sobre un soporte externo.

El material de soporte de las partículas utilizado es sílice o un óxido mixto, tal como sílice-alúmina.

Se prefiere el uso de un soporte de sílice. La persona experta conoce los procedimientos necesarios para colocar sobre un soporte el catalizador de metaloceno.

Se prefiere especialmente que el soporte sea de un material poroso, de manera que el complejo pueda cargarse en los poros del soporte en partículas, por ejemplo, mediante el uso de un proceso análogo a los descritos en el documento WO94/14856, WO95/12622 y WO2006/097497.

El tamaño promedio de partícula del soporte de sílice puede ser normalmente de 10 a 100 μm . Sin embargo, se ha demostrado que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño promedio de partícula de 15 a 80 μm , preferentemente de 18 a 50 μm .

El tamaño promedio de poro del soporte de sílice puede estar en el intervalo de 10 a 100 nm y el volumen de poro de 1 a 3 ml/g.

Los ejemplos de materiales de soporte adecuados son, por ejemplo, ES757 producido y comercializado por PQ Corporation, Sylopol 948 producido y comercializado por Grace o sílice SUNSPERA DM-L-303 producida por AGC Si-Tech Co. Los soportes se pueden calcar opcionalmente antes del uso en la preparación del catalizador con el fin de alcanzar un contenido óptimo de grupos silanol.

El uso de estos soportes es habitual en la técnica.

Aditivos

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) de la invención puede comprender opcionalmente uno o más aditivos en una cantidad total del 0,1 al 5,0 % en peso, sobre el copolímero, seleccionados del grupo que comprende agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, estabilizantes de UV, agentes antiestáticos, agentes alfa-nucleantes y antioxidantes. La cantidad de aditivos añadidos y la cantidad de copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) suman el 100,0 % en peso.

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) descrito anteriormente es el único polímero utilizado según la presente invención.

Etapas B)

El proceso para la producción de un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial

mejorada según la presente invención comprende como segunda etapa B) formar un artículo a partir del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno, tal como se ha descrito anteriormente, con un espesor en el intervalo de 1,0 a 1000 μm .

- 5 Los artículos según la presente invención se pueden producir con varias técnicas de conversión conocidas, tales como el moldeo por inyección o la extrusión mediante tecnología de película soplada o fundida.

10 Los artículos extruidos producidos mediante tecnología de película soplada o fundida, tales como películas sopladas o fundidas, son preferidos, y los artículos extruidos producidos mediante tecnología de película fundida, tales como películas fundidas, resultan especialmente preferidos.

Las películas según la presente invención pueden no estar orientadas, o tener orientación monoaxial o biaxial.

15 Se prefiere que las películas no estén orientadas.

Sin embargo, se prefieren especialmente las películas fundidas, y se prefieren especialmente las películas fundidas no orientadas.

20 Las películas según la presente invención pueden ser películas monocapa o multicapa, que comprenden una o más capas, tales como dos, tres o cinco capas, incluso hasta siete, hasta 9 o hasta 12 capas, y se prefieren las películas monocapa.

25 Se prefieren también películas multicapa con 3 o más capas, tales como películas multicapa con 5 a 7 capas, en las que, en al menos una de las capas exteriores, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno según la presente invención es el único componente polimérico.

30 En las películas multicapa que comprenden el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno de la presente invención, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno de la presente invención puede estar contenido en al menos una de las capas.

La invención prevé que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno de la presente invención también pueda estar comprendido en más de una capa, tal como dos o tres capas de la película multicapa. También puede estar comprendido en todas las capas de la película multicapa.

35 Sin embargo, se prefiere que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno de la presente invención esté comprendido en al menos una o ambas capas externas de modo que pueda exponerse fácilmente al tratamiento superficial.

40 Se prefiere, además, que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno de la presente invención esté comprendido en sólo una capa exterior.

Es especialmente preferido que cualquier capa exterior expuesta a tratamientos superficiales comprenda el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno de la presente invención.

45 Las películas según la presente invención pueden tener preferentemente un espesor de película de al menos 5 a 500 μm , tal como de 10 a 200 μm , más preferentemente de 15 a 150 μm , tal como de 20 a 120 μm .

Etapas C)

50 Después de su producción, una o más superficies de los artículos de copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno se someten a un tratamiento de aumento de la tensión superficial que se selecciona entre un tratamiento químico, un tratamiento con llama y un tratamiento de corona. Los métodos preferidos son el tratamiento con llama y de corona. El método más preferido es el tratamiento de corona.

55 El tratamiento de corona aumenta la energía superficial de la película y, en consecuencia, su tensión superficial. El sistema incluye una fuente de energía y la estación de tratamiento. La fuente de energía transforma la energía de la planta de 50/60 Hz en energía de frecuencia mucho más alta en un intervalo de 10 a 30 kHz. Esta energía de mayor frecuencia se suministra a la estación de tratamiento y se aplica a la superficie de la película mediante dos electrodos, uno con alto potencial y el otro con bajo potencial, a través de un espacio de aire que normalmente oscila entre 1,27 cm (0,5 pulgadas) y 2,54 cm (1 pulgada). La tensión superficial en la superficie de la película aumenta cuando la alta diferencia de potencial que se genera ioniza el aire.

60 El tratamiento de corona se puede realizar en línea o como un proceso posterior distinto una vez producida la película. Si se realiza en línea, se debe prestar especial atención a la posible generación de ozono tóxico. En algunos casos, es necesario proporcionar un sistema de ventilación en la zona de producción.

Para el tratamiento con llama polarizada, se aplica una tensión eléctrica entre un quemador, que actúa como polo negativo, y otro elemento, por ejemplo, un rodillo enfriador en la extrusión de películas o láminas. El voltaje aplicado está en el intervalo de aproximadamente 0,5 kV a aproximadamente 3 kV. Provoca una aceleración de los átomos ionizados, que golpean la superficie del polipropileno a gran velocidad y luego rompen los enlaces en la superficie de los artículos de copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno. En consecuencia, se crean centros polares.

Se ha descubierto que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno usado según la presente invención responde mejor a los tratamientos de aumento de energía superficial que los copolímeros aleatorios de propileno-etileno (RACO) catalizados por Ziegler-Natta comparables.

Muy sorprendentemente, también se ha descubierto que el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno usado según la presente invención tiene un deterioro más lento de los efectos del tratamiento de modificación de la superficie. En comparación con los artículos con energía superficial mejorada fabricados a partir de copolímeros aleatorios de propileno-etileno catalizados por Ziegler-Natta comparables, los artículos de copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno se pueden almacenar durante un período de tiempo más largo antes de su posterior transformación, por ejemplo, impresión, sin tener que someterse a un tratamiento de "renovación".

Los valores límite de los niveles de dinas que se van a alcanzar inmediatamente después del tratamiento de la superficie, preferentemente un tratamiento de corona con 2500 W, son preferentemente al menos 45 dinas/cm (0,45 mN/cm) (medido de acuerdo con la norma ASTM D2578-09) o superior, tal como de 48 a 60 dinas/cm (de 0,48 a 0,60 mN/cm).

Un objetivo evidente para las películas en la industria del envasado consiste en proporcionar películas con niveles de dinas de >35 dinas/cm (>0,35 mN/cm) durante al menos 7 días o más para permitir la impresión sin ningún tratamiento superficial adicional.

Se prefieren también películas que tienen niveles de dinas después de 7 días de al menos 38 dinas/cm (0,38 mN/cm) o más, tal como 40 dinas/cm (0,40 mN/cm) o más.

Índice de retención de dinas DRRx

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

Expresado de forma alternativa,

"DRRx [%] : "Retención de dinas el día x"/"Retención de dinas el día 0" "*100" Ecuación 1: Índice de retención de dinas

El índice de retención de dina después de 7 días (DRR7) es preferentemente del 76,0 % o más, tal como el 78,0 % o el 80,0 %.

Los artículos, preferentemente películas, recibidos después del tratamiento de la superficie tienen además un valor de turbidez medido en una película fundida de 50 µm determinado de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en un intervalo del 0,05 al 1,0 %, preferentemente del 0,10 al 0,8 %, más preferentemente del 0,15 al 0,5 %.

El módulo de tracción en dirección de la máquina y transversal de los artículos, preferentemente películas, determinado de acuerdo con la norma ISO 527-3 a 23 °C en películas fundidas de 50 µm de espesor está preferentemente en el intervalo de 300 a 1000 MPa, más preferentemente de 400 a 800 MPa, y lo más preferentemente de 450 a 700 MPa, tal como de 500 a 650 MPa.

Ejemplos

Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos a menos que se defina lo contrario.

El MFR₂ (230 °C) se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

Cálculo del índice de fluidez MFR₂ (230 °C) de la fracción de polímero (RACO-2):

$$MFR(A2) = 10^{\left[\frac{\log(MFR(A)) - w(A1) \times \log(MFR(A1))}{w(A2)} \right]} \quad (II)$$

en donde

w(A1) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero RACO-1
w(A2) es la fracción en peso [en % en peso] de la fracción de polímero RACO-2,
MFR(A1) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [g/10 min] de la fracción de polímero RACO-1,
MFR(A) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] del copolímero aleatorio C₂C₃ (RACO),
MFR(A2) es el índice de fluidez MFR₂ (230 °C) [en g/10 min] calculado de la fracción de polímero RACO-2.

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopia de RMN

Se usó la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y el contenido de regiodefectos de los polímeros.

Se registraron espectros de RMN de ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ¹³C a 125 °C usando nitrógeno gaseoso para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d₂ (TCE-d₂) junto con acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)₃), dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing, 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó aún más en un horno rotatorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo rotar a 10 Hz. Se seleccionó esta configuración principalmente por la alta resolución y por ser cuantitativamente necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó una excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclaje de 1 s y un esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson., 187 (2007), 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectros.

Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de ¹³C{¹H}, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas pertinentes a partir de las integrales usando programas informáticos del mercado. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Este enfoque permitió una referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de etileno (W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules, 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules, 17 (1984), 1950; Randall, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., 1989, C29, 201).

Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang *et al.* (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules, 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en toda la región espectral de los espectros de ¹³C{¹H}. Este método se seleccionó por su naturaleza robusta y su capacidad para explicar la presencia de regiodefectos cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en toda la gama de contenido de comonomeros encontrado.

En sistemas donde únicamente se observó el etileno aislado en secuencias de PPEPP, el método de Wang *et al.* se modificó para reducir la influencia de las integrales no cero de los sitios que se sabe que no están presentes. Este enfoque redujo la sobrestimación del contenido de etileno para tales sistemas y se consiguió por reducción del número de sitios usado para determinar el contenido de etileno absoluto. A través del uso de este conjunto de sitios, la ecuación de la integral correspondiente se convierte en

$$p_s = I_A + (0.5 * I_B)$$

$$p_T = I_D + I_F + I_O$$

$$p = (p_s + p_T) / 2$$

$$e = 0.5 * (I_H + (0.5 * I_B))$$

$$fE = e / (e + p)$$

usando la misma notación utilizada en el artículo de Wang *et al.*

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

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

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

$$E [\text{wt}\%] = 100 * (fE * 28.06) / ((fE * 28.06) + ((1-fE) * 42.08))$$

Se observaron señales características correspondientes a regiodefectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev., 2000, 100, 1253; W-J. Wang y S. Zhu, Macromolecules, 33 (2000) 1157). La presencia de regiodefectos 2,1-eritro fue indicada por la presencia de los dos sitios de metilo en 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó mediante otros sitios característicos. La presencia de un regiodefecto 2,1 adyacente a una unidad de etileno fue indicada por las dos señales de $\text{Sq}\beta$ no equivalentes en 34,9 ppm y 34,7 ppm, respectivamente, y la T_{yy} en 34,1 ppm.

La cantidad de regiodefectos 2,1-eritro aislados ($P_{21e \text{ aislado}}$) se cuantificó utilizando la integral promedio de los dos sitios metilo característicos en 17,7 (I_{e8}) y 17,4 (y_{e6}) ppm, respectivamente:

$$P_{21e \text{ aislado}} = (I_{e6} + I_{e8})/2$$

Si están presentes, la cantidad de regiodefectos 2,1 adyacentes a etileno (P_{E21}) se cuantificó usando el sitio de metino en 34,1 ppm ($I_{\text{T}_{\text{yy}}}$):

$$P_{E21} = I_{\text{T}_{\text{yy}}}$$

La cantidad total de propeno (P_{total}) se cuantificó basándose en la región de metilo (I_{CH_3}) entre 23,0 y 19,9 ppm con corrección realizada para los sitios incluidos en esta región que no están relacionados con la inserción de propeno. El grupo metilo P_{yy} resultante del regiodefecto 2,1 adyacente a etileno ya está presente en I_{CH_3} :

$$P_{\text{total}} = I_{\text{CH}_3} + 2 * P_{21e \text{ aislado}}$$

Los regiodefectos 2,1-eritro aislados ($P_{21e \text{ aislado}}$) se multiplican por 2 para tener en cuenta las dos (2) unidades de propeno en los regiodefectos 2,1-eritro.

Se cuantificó el porcentaje en moles de regiodefectos 2,1-eritro aislados con respecto a todo el propileno:

$$[21e] \% \text{ en moles} = 100 * P_{21e \text{ aislado}}/P_{\text{total}}$$

El porcentaje en moles de regiodefectos 2,1 adyacentes a etileno se cuantificó con respecto a todo el propeno:

$$[E21] \% \text{ en moles} = 100 * P_{E21}/P_{\text{total}}$$

La cantidad total de defectos 2,1 se cuantificó de la siguiente manera:

$$[21] \text{ mol}\% = [21e] + [E21]$$

No se observaron señales características correspondientes a otros tipos de regiodefectos (2,1-treo, inserción 3,1) (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev., 2000, 100, 1253).

Cálculo del contenido de comonomero de la segunda fracción de polímero (RACO-2):

$$\frac{C(A) - w(A1) * C(A1)}{w(A2)} = C(A2) \quad (I)$$

en donde

$w(A-1)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la primera fracción de polímero (RACO-1),
 $w(A-2)$ es la fracción en peso [en % en peso] de la segunda fracción de polímero (RACO-2),
 $C(A-1)$ es el contenido de comonomero [en % en peso] de la primera fracción de polímero (RACO-1),
 $C(A)$ es el contenido de comonomero [en % en peso] del polímero aleatorio C_2C_3 (RACO),
 $C(A-2)$ es el contenido de comonomero calculado [en % en peso] de la segunda fracción de polímero (RACO-2).

Fracciones solubles en xileno (XCS, % en peso):

El contenido de compuestos solubles en xileno frío (XCS) se determina a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 16152; 2005.

Análisis por DSC, temperatura de fusión (T_f) y temperatura de cristalización (T_c):

medidos con un instrumento de calorimetría diferencial de barrido (CDB) Q2000 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se desarrolla de acuerdo con la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento con una velocidad de exploración de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C.

La temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

Se determinó el **módulo de flexión** de acuerdo con la norma ISO 178 en barras de ensayo de 80 x 10 x 4 mm³ moldeadas por inyección conforme a la norma EN ISO 1873-2.

Densidad

La densidad se midió de acuerdo con las normas ISO 1183D e ISO1872-2 para la preparación de muestras.

La turbidez se determinó de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en películas fundidas con un espesor de 50 µm producidas como se indica a continuación.

Módulo de tracción

El módulo de tracción en la dirección de la máquina y transversal a la dirección de la máquina se determinó de acuerdo con la norma ISO 527-3 a 23 °C en las películas fundidas con 50 µm de espesor producidas como se indica a continuación. El ensayo se realizó a una velocidad de cabezal de 1 mm/min.

Energía superficial y retención de dinas

La energía superficial se determina mediante la tensión de humectación de acuerdo con la norma ASTM D2578-09 utilizando tintas de prueba (mezclas de formamida y etil cellosolve) con una tensión superficial entre 34 y 56 dinas/cm, a saber, "probador de tratamiento de corona AFS", suministrado por AFS, Augsburg, Alemania.

Es importante que la superficie ensayada no quede rugosa antes de humedecerla, sino lo más lisa posible.

Las tintas se aplican con bastoncillos de algodón sobre una superficie de 6,5 cm², comenzando con una tinta de baja tensión superficial hasta que se utiliza una tinta que ya no moja la superficie. La tensión superficial se determina visualmente estimando cómo reacciona el líquido dentro de los primeros dos segundos después de la aplicación de la tinta sobre la superficie. El líquido de prueba puede encogerse y/o formar glóbulos (gotas individuales) o puede permanecer sin cambios formando una película de tinta sobre la película de prueba.

Cuando un líquido de prueba se encoge o se convierte en gotas, esto indica que la película tiene una energía superficial menor que la del líquido aplicado.

La prueba debe repetirse tantas veces como sea necesario con tintas de prueba que tengan valores de tensión superficial de +/- 2 dinas/cm (+/- 0,02 mN/cm) de diferencia del primer valor de dinas medido, hasta que la marca permanezca estable durante un período de dos segundos o más. Una vez que esto se haya logrado, se puede decir que la película tiene ese nivel de energía superficial al menos igual a la del líquido aplicado.

Se deben realizar más aplicaciones hasta que se produzcan contracción o gotas en dos segundos. Esta última medición se debe tomar como fracaso, y la energía superficial del líquido utilizado para la medición anterior se debe tomar como la energía superficial de la película.

La tensión superficial para los ejemplos de la invención y comparativos se probó diariamente durante la primera semana.

Índice de retención de dinas DRRx

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

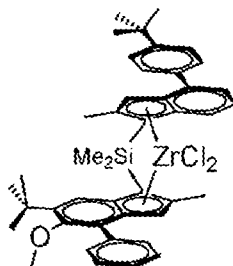
Expresado de forma alternativa,

"DRRx [%] : "Retención de dinas el día x"/"Retención de dinas el día 0" "*100" Ecuación 1: Índice de retención de dinas

Ejemplos

El catalizador usado en los procesos de polimerización para el copolímero aleatorio C_2C_3 de los ejemplos de la invención (E11 y E12) se preparó de la siguiente manera:

El metalloceno (MC1) (dicloruro de rac-anti-dimetilsilandiil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)indenil)circonio)



se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO2013007650, E2.

El sistema catalítico se preparó usando metalloceno MC1 y un sistema catalítico de MAO y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritilo. El catalizador se encontraba sobre un soporte de sílice.

Preparación del soporte de MAO-sílice

Se lavó con nitrógeno un reactor de acero equipado con un agitador mecánico y una red de filtrado y se ajustó la temperatura del reactor a 20 °C. Después, se añadió sílice de calidad DM-L-303 de AGC Si-Tech Co, precalcinado a 600 °C (7,4 kg) desde un tambor de alimentación, seguido de una cuidadosa presurización y despresurización con nitrógeno usando válvulas manuales. Después, se añadió tolueno (32 kg). La mezcla se agitó durante 15 min. Después, se añadió una solución al 30 % en peso de MAO en tolueno (17,5 kg) de Lanxess a través de la línea de alimentación en la parte superior del reactor en 70 min. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 90 °C y se agitó a 90 °C durante dos horas más. La suspensión se dejó sedimentar y las aguas madre se separaron por filtración. El soporte tratado con MAO se lavó dos veces con tolueno (32 kg) a 90 °C, seguido de sedimentación y filtración. El reactor se enfrió hasta 60 °C y el sólido se lavó con heptano (32,2 kg). Por último, el SiO_2 tratado con MAO se secó a 60 °C con un flujo de nitrógeno durante 2 horas y, a continuación, durante 5 horas al vacío (-0,05 MPag [-0,5 barg]) con agitación. El soporte tratado con MAO se recogió en forma de un polvo de color blanco fluido que contenía Al al 12,6 % en peso.

Preparación del sistema de catalizadores para los ejemplos de la invención E11 e E12

Se añadió MAO al 30 % en peso en tolueno (2,2 kg) a un reactor con manto de nitrógeno de acero a través de una bureta a 20 °C. Después se añadió tolueno (7 kg) con agitación. Se añadió metalloceno MC1 (286 g) desde un cilindro de metal, seguido de lavado con 1 kg de tolueno. La mezcla se agitó durante 60 minutos a 20 °C. Después, se añadió tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo (336 g) desde un cilindro de metal, seguido de lavado con 1 kg de tolueno. La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. La solución resultante se añadió a una torta agitada de soporte de MAO-sílice preparada tal como se ha descrito anteriormente durante 1 hora. La torta se dejó reposar durante 12 horas, seguido de secado con flujo de N_2 a 60 °C durante 2 h y, además, durante 5 h al vacío (-0,05 MPag [-0,5 barg]) con agitación. Se tomaron muestras del catalizador secado en forma de un polvo fluido de color rosa que contenía Al al 13,9 % en peso y Zr al 0,26 % en peso.

La polimerización para preparar los copolímeros aleatorios C_2C_3 (RACO) de la invención se realizó en una planta piloto Borstar con una configuración de 2 reactores (reactor de bucle-en fase gaseosa (GPR 1)). En la tabla 1 se indican las condiciones de polimerización para E11 e E12.

Tabla 1: Datos de polimerización (de la invención)

	E11	E12
Reactor de prepolimerización		
Temperatura [°C]	20	25
Presión [Pa]	5264	5208

(continuación)

Tiempo de residencia [h]	0,5	0,4
Reactor de bucle		
Temperatura [°C]	70	70
Presión [Pa]	5258	5262
Proporción de H ₂ /C ₃ introducidos [mol/kmol]	0,3	0,3
Proporción de C ₂ /C ₃ introducidos [mol/kmol]	25,4	33,9
Fragmentación de polímero [% p]	57	61
MFR ₂ [g/10 min] (MFR de RACO-1)	8,0	8,0
Bucle C ₂ [% en peso] (C ₂ de RACO-1)	2,0	3,0
Tiempo de residencia	0,45	0,45
GPR1		
Temperatura [°C]	80	80
Presión [Pa]	2600	2400
Proporción de H ₂ /C ₃ [mol/kmol]	3,3	3,9
Proporción de C ₂ /C ₃ [mol/kmol]	118	152
Tiempo de residencia del polímero (h)	2,3	2,3
Fragmentación de polímero [% p]	43	39
MFR ₂ [g/10 min] en GPR1 (MFR de RACO-2)	8,0	8,0
C ₂ en GPR1 [% en peso] (C ₂ de RACO-2)	2,8	2,7

5 Todos los polvos de polímeros se prepararon en una extrusora de doble husillo corrotatoria Coperion ZSK 57 a 220 °C con agente antibloqueo al 0,2 % en peso (sílice sintética; n.º de CAS 7631-86-9); antioxidante al 0,1 % en peso (Irgafos 168FF); un fenol estéricamente impedido al 0,1 % en peso (Irganox 1010FF); estearato de calcio al 0,02 % en peso) y un captador de ácidos no lubricante al 0,02 % en peso (hidrotalcita sintética; n.º de CAS 11097-59-9).

Tabla 2: Propiedades del polímero básico (de la invención)

Granulo	EI1	EI2
XCS [% p]	1,3	2,1
C ₂ total [% p]	2,5	2,9
Regiodefectos 2,1 [% en moles]	0,6	0,7
MFR ₂ [g/10 min]	7,0	8,0
T _f [°C]	139	133
T _c [°C]	111	99
Módulo de flexión [MPa]	990	820

10 El polímero usado para el ejemplo comparativo EC1 fue RD808CF, un copolímero aleatorio de propileno-etileno, disponible en el mercado en Borealis.

15 RD808CF es un copolímero sometido a viscorreducción, cuyo polímero base se ha producido con un catalizador de Ziegler Natta sin ftalato como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2014187686 A1. MFR₂ (230 °C) es 8,0 g/10 min, contenido de C₂ un 4,5 % en peso, contenido de XCS un 8,5 % en peso, T_f 140 °C, T_c 102 °C, módulo de flexión 700 MPa. El contenido de regiodefectos 2,1 en la cadena polimérica está por debajo del límite de detección de la espectroscopía de RMN de ¹³C.

20 Los copolímeros aleatorios de propileno-etileno (RACO) de la invención y el polímero de EC1 se convirtieron en películas fundidas monocapa con un espesor de 50 µm en una línea de película fundida de coextrusión de 3 capas

SML suministrada por Starlinger Maschinenbau Lenzing (Austria) equipada con cuatro extrusoras, tres de las cuales se utilizaron con un polímero idéntico para lograr una película monocapa. Las extrusoras utilizadas son de tipo Barmag de 60 mm con una capacidad máxima de 120 kg/h, de tipo Reifenhäuser de 45 mm con una capacidad máxima de 50 kg/h y de tipo Reifenhäuser de 60 mm con una capacidad máxima de 140 kg/h. El bloque de alimentación para el troquel de tipo perchero de 800 mm de ancho y 0,5 mm de hueco se ajustó al mismo espesor, y todas las extrusoras equipadas con tornillos de tipo PP se hicieron funcionar a 220-240 °C. La cuchilla de aire estaba configurada a baja potencia, y la película se extruyó a 50 m/min sobre un rodillo de fundición con un diámetro de 540 mm y una rugosidad superficial de 0,1 μ , seguido de un rodillo de extracción con un diámetro de 300 mm, y ambos rodillos se ajustaron a 20 °C.

El tratamiento superficial de las películas se realizó utilizando un generador de corona G20S suministrado por AFS GmbH (Alemania), la carga de energía fue de 2500 W para todas las muestras, y la frecuencia utilizada estuvo en el intervalo de 26 kHz a 28 kHz. Se tuvo cuidado de que la distancia de la barra de carga a la película fuera igual en todo el ancho de la película. La velocidad de la película en el tratamiento de corona fue de 50 m/min.

Tabla 3: Retención de dinas [dinas/cm]

Días → Ejemplo ↓	0	1	3	7
EI1	50	44	42	40
EI2	50	44	42	40
EC1	48	42	40	36

Tabla 4: Índice de retención de dinas después de 7 días (DRR7 [%])

Días → Ejemplo ↓	0	7
EI1	100	80
EI2	100	80
EC1	100	75

Tabla 5: Propiedades de la película (50 μ m)

		EI1	EI2	EC1
Mod. de tracción MD	MPa	590	517	448
Mod. de tracción TD	MPa	581	522	462
Turbidez	%	0,31	0,22	0,21

Como puede observarse, los EI tienen una tensión superficial más alta inmediatamente después del tratamiento de la superficie y también la retención de la tensión superficial es mejor que para el RD808CF.

Además, las películas de los ejemplos de la invención tienen un módulo de tracción más alto y un valor de turbidez comparativamente bajo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial mejorada, comprendiendo dicho proceso las etapas de

A) proporcionar un copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno que tiene

(a) un contenido de etileno, determinado por espectroscopía de RMN como se describe en la descripción en la sección "Métodos de medición", en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso sobre el peso total del copolímero aleatorio de propileno-etileno;

(b) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 1,0 a 20,0 g/10 min;

(c) una temperatura de fusión T_f, determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 como se describe en la descripción en la sección "Métodos de medición", de 115 a 150 °C;

(d) una fracción soluble en xileno en frío (XCS; norma ISO 16152, 2005; 25 °C) del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso y

(e) un contenido de regiodefectos 2,1 en el intervalo del 0,05 al 1,5% molar, determinado por espectroscopía de RMN de ¹³C como se describe en la descripción en la sección "Métodos de medición";

B) formar un artículo a partir del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno con un espesor en el intervalo de 1,0 a 1000 µm y

C) someter una o más superficies de dicho artículo a un tratamiento que aumenta la tensión superficial, para producir un artículo a base de polipropileno que tiene una retención de tensión superficial mejorada,

en donde el tratamiento de aumento de la tensión superficial de la etapa C) es un tratamiento químico, un tratamiento de corona o un tratamiento con llama, y

en donde el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno es el único polímero utilizado para formar el artículo.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno tiene además una temperatura de cristalización T_c, determinada por DSC de acuerdo con la norma ISO 11357 como se describe en la descripción en la sección "Métodos de medición", en el intervalo de 85 °C a 120 °C, preferentemente en el intervalo de 90 °C a 115 °C y/o un módulo de flexión (determinado de acuerdo con la norma ISO 178 en muestras moldeadas por inyección) de 600 a menos de 1500 MPa, preferentemente en el intervalo de 700 a 1400 MPa.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno puede ser unimodal o multimodal teniendo en cuenta el contenido de comonómero y/o MFR₂ y puede comprender, y preferentemente consiste en fracciones de polímero (RACO-1) y (RACO-2).

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno comprende

del 30,0 al 70,0 % en peso de una fracción de polímero (RACO-1) que tiene

(i) un contenido de etileno en el intervalo del 1,5 al 5,5 % en peso y

(ii) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 2,0 a 15,0 g/10 min y

del 70,0 al 30,0 % en peso de una fracción de polímero (RACO-2) que tiene

(i) un contenido de etileno en el intervalo del 2,2 al 8,0 % en peso y

ii) un índice de fluidez MFR₂ (230 °C/2,16 kg) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 4,0 a 12,0 g/10 min.

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en donde el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) catalizado por metaloceno se produce mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

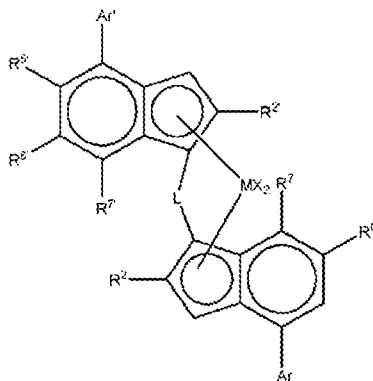
a) polimerizar, en un primer reactor (R1), propileno y etileno, obteniéndose una fracción de polímero (RACO-1) del copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO),

b) transferir dicha fracción de polímero (RACO-1) y los comonómeros sin reaccionar del primer reactor a un segundo reactor (R2),

c) introducir en dicho segundo reactor (R2) propileno y etileno,

d) polimerizar, en dicho segundo reactor (R2) y en presencia de dicha fracción de polímero (RACO-1), el propileno y el etileno, obteniéndose la fracción de polímero (RACO-2)

formando dicha fracción de polímero (RACO-1) y dicha fracción de polímero (RACO-2) el copolímero aleatorio de propileno-etileno (RACO) como se definió anteriormente, de modo que la polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador de metalloceno que comprende (a) un complejo de fórmula (I):



en donde

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{20} , tri(alquil C_1-C_{20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;

R^2 y R^2 son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^{5'}$ es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 opcionalmente sustituido con uno o más átomos halo;

R^6 y $R^{6'}$ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; en donde $R^{6'}$ es preferentemente un grupo alquilo terciario

R^7 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^{7'}$ es hidrógeno;

Ar y Ar' son cada uno es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

cada R^1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} o dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes tomados conjuntamente pueden formar un anillo no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar o Ar', estando dicho anillo en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^4 ;

cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ;

y

(ii) un cocatalizador que comprende al menos uno o dos compuestos de un metal del grupo 13, por ejemplo, un compuesto de Al y/o boro.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, en donde el artículo formado en la etapa (b) es una película fundida o una película soplada, de modo que la película puede ser una película no orientada, una película orientada en la dirección de la máquina (MDO) o una película orientada biaxialmente, preferentemente una película fundida o soplada no orientada, más preferentemente una película fundida no orientada.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la película tiene preferentemente un espesor de película de al menos 5 a 500 μm , tal como de 10 a 200 μm , más preferentemente de 15 a 150 μm , tal como de 20 a 120 μm .

8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, en donde el tratamiento de aumento de la tensión superficial de la etapa C) es un tratamiento de corona o un tratamiento con llama, preferentemente un tratamiento de corona.

9. Un artículo obtenido por el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 a 8, de modo que la o las superficies sometidas a una etapa de tratamiento de aumento de energía superficial C) tienen un nivel de dinas de al menos 45 dinas/cm (0,45 mN/cm), preferentemente de 48 a 60 dinas/cm (de 0,48 a 0,60 mN/cm) medidos de acuerdo con la norma ASTM D2578-09 directamente después de la etapa de tratamiento C).

10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la o las superficies sometidas a una etapa de tratamiento de aumento de energía superficial C) son capaces de mantener un nivel de dinas de al menos 38 dinas/cm (0,38 mN/cm), preferentemente al menos 40 dinas/cm (0,40 mN/cm) medido de acuerdo con la norma ASTM D2578-09 durante un período de 7 días después de la etapa de tratamiento C).

- 5 11. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde el artículo tiene un índice de retención de dinas (DDR_x) después de un tratamiento superficial de al menos el 76 % o más, en donde el índice de retención de dinas DRR_x indica la retención de dinas después de 7 días, en donde x representa los días de almacenamiento, en relación con el valor de retención de dinas originalmente determinado 6 horas después de la etapa de tratamiento de aumento de energía superficial C) multiplicado por 100.
- 10 12. Un artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 anteriores, en donde los artículos tienen un valor de turbidez medido en una película fundida de 50 µm determinado de acuerdo con la norma ASTM D1003-00 en un intervalo del 0,05 al 1,0 %, preferentemente del 0,10 al 0,8 %, más preferentemente del 0,15 al 0,5 %.
- 15 13. Un artículo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 anteriores, en donde los artículos tienen un módulo de tracción en la dirección de la máquina y transversal, determinado de acuerdo con la norma ISO 527-3 a 23 °C en películas fundidas de 50 µm de espesor en el intervalo de 300 a 1000 MPa, preferentemente de 400 a 800 MPa, y más preferentemente de 450 a 700 MPa, tal como de 500 a 650 MPa.