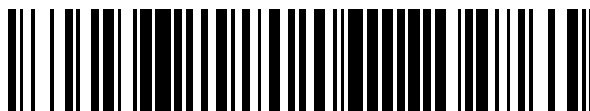


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 187**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2007** **PCT/EP2007/063729**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008** **WO08074699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007** **E 07857416 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **11.10.2017** **EP 2125369**

54 Título: **Terpolímero con alto punto de fusión**

30 Prioridad:

18.12.2006 EP 06026211

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

15.01.2018

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

ACKERMANS, NINA;
DE RYCK, MARK y
BOELAERS, GUIDO

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

DESCRIPCIÓN

Terpolímero con alto punto de fusión

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un nuevo terpolímero de propileno adecuado como película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) y metalizado, y a su fabricación, así como a su uso.

10 **[0002]** En el campo del envasado de alimentos existe una necesidad continua de películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) metalizado, con unas excelentes propiedades barrera para mejorar la vida de almacenamiento de los productos sellados, tales como café, patatas fritas, galletas y similares.

15 **[0003]** Los polipropilenos disponibles comercialmente usados para películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) metalizado presentan varios inconvenientes, es decir, no pueden combinar unas buenas propiedades de procesado con unas buenas propiedades finales, como las propiedades barrera. No obstante, para conseguir que un producto sea comercialmente atractivo, el mismo debe poder ser producido fácilmente, es decir, entre otros aspectos, no se producirá un agrietamiento de la superficie de la película durante los procesos de transformación y/o devanado. Por otra parte, debe garantizarse que se obtiene una superficie uniforme de la película, así como que es posible una laminación por extrusión del terpolímero con otros sustratos sin la formación de fisuras durante el proceso. De manera adicionalmente, evidentemente las propiedades barrera de dichas películas deben ser satisfactorias. Los terpolímeros conocidos comúnmente no combinan unas buenas propiedades de procesado con buenas propiedades finales, sino que adolecen, en su mayoría, de superficies frágiles que derivan en fisuras o presentan propiedades barrera de bajo nivel.

20 **[0004]** El documento WO 98/58971 da a conocer un terpolímero de propileno, etileno y una α -olefina C₄ a C₈ que tiene una temperatura de fusión por debajo de 132 °C. El terpolímero según esta solicitud de patente adolece, en particular, de unas propiedades barrera de bajo nivel provocadas por un contenido de etileno bastante alto.

25 **[0005]** El documento US 5 948 547 se refiere a una composición que comprende por lo menos dos terpolímeros de propileno con un contenido diferente de etileno y buteno. La composición queda especificada en particular por unas cantidades bastante altas de comonomeros, es decir, mayores del 10 % en peso, en la composición total. No obstante, unas cantidades altas de comonomeros conducen a unas propiedades barrera inferiores, así como a unas cantidades elevadas de solubles en xileno.

30 **[0006]** El documento US 5 326 625 da a conocer una película multicapa de polipropileno orientado biaxialmente, opaca, sellable, en la que la capa superior puede ser un terpolímero. No obstante, también este terpolímero está caracterizado por unas cantidades elevadas de etileno, y presenta, por lo tanto, inconvenientes similares a los de los terpolímeros antes descritos.

35 **[0007]** El documento EP 0 674 991 A1 trata sobre una composición que comprende por lo menos dos tipos de polímero, en los que uno de los dos es un terpolímero. La composición está caracterizada en particular por un punto de fusión bastante bajo, es decir, no mayor de 143 °C, y altas cantidades de comonomeros, es decir, mayores del 7 % en peso.

40 **[0008]** De este modo, considerando los problemas expuestos anteriormente en términos generales, es un objetivo de la presente invención proporcionar un polipropileno que sea adecuado como capa de revestimiento de una película multicapa de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), en particular adecuado como capa de revestimiento de una película multicapa de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) metalizado. Resulta particularmente interesante la provisión de un polipropileno que soporte un procesado sencillo sobre dicha película multicapa evitando cualquier fisura durante la fabricación. Por otra parte, dicha película, sobre la base del nuevo polipropileno, preferentemente prolongará la vida de almacenamiento de los alimentos envueltos en la misma, es decir, el polipropileno presentará unas buenas propiedades barrera. Adicionalmente, se apreciará que el polipropileno garantiza un buen proceso de laminación por extrusión del sustrato.

45 **[0009]** El descubrimiento de la presente invención es la provisión de un terpolímero de cristalinidad bastante alta con una dispersión composicional bastante amplia.

50 **[0010]** Según la presente invención, se proporciona un terpolímero de propileno, etileno y una α -olefina C₄ a C₈, en el que

55 a. la cantidad de propileno en dicho terpolímero es por lo menos del 96,5 % en peso y
b. dicho terpolímero tiene una resistencia al calor, medida de acuerdo con la ISO 306 Vicat A50, con 10 N, de al menos 127°C, con lo cual el intervalo de la α -olefina C₄ a C₈ en el terpolímero es del 2,0% en peso al 3,0% en peso.

[0011] Preferiblemente el terpolímero ha sido producido en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

[0012] Preferiblemente propileno, etileno y una α -olefina C_4 a C_8 son los únicos monómeros del terpolímero inventivo. La α -olefina C_4 a C_8 puede ser cualquier α -olefina, es decir, α -olefina ramificada y lineal, tal como 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno ó 1-octeno, si bien se prefiere 1-buteno.

5 **[0013]** Sorprendentemente, se ha observado que un terpolímero con dichas características presenta propiedades superiores en comparación con terpolímeros conocidos en este campo técnico. El terpolímero está caracterizado en particular por ser menos sensible a defectos de la superficie durante el procesamiento de películas de polipropileno orientado biaxialmente, y menos sensible al fisuramiento superficial durante la manipulación de dichas películas, tal como en la metalización de dichas películas. Estas propiedades beneficiosas se logran con una resistencia al calor
10 bastante alta del terpolímero, y con un contenido bastante bajo de los comonómeros restantes, es decir, de etileno y α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente 1-buteno, presentes en el terpolímero. Por otra parte, el terpolímero presenta propiedades barrera mejoradas que amplían adicionalmente las aplicaciones del terpolímero de la invención.

15 **[0014]** El primer requisito del terpolímero de la invención es un contenido bastante alto de propileno en el terpolímero, es decir, mayor del 96,5 % en peso. Una cantidad bastante alta de propileno en el terpolímero indica, por otro lado, cantidades bastante bajas de los otros comonómeros restantes, a saber, de etileno y α -olefina C_4 a C_8 . Dicha relación de propileno con respecto a los otros comonómeros mejora las propiedades de cristalinidad y mejora adicionalmente las propiedades barrera. De este modo, se prefiere que el contenido de propileno en el terpolímero sea por lo menos del 96,5 % en peso.

20 **[0015]** Tal como se ha mencionado anteriormente, no solamente el contenido de propileno en el polímero debe ser bastante alto sino también el contenido de etileno será bastante bajo. Una cantidad bastante baja de etileno es beneficiosa para las propiedades barrera contra gases, de películas producidas a partir del polímero. Por consiguiente, se prefiere que el contenido de etileno en el terpolímero no sea mayor del 1,5 % en peso, prefiriéndose todavía más que
25 no sea mayor del 1,0 % en peso. Por otro lado, en el terpolímero debe haber presente etileno para reducir la fragilidad de la superficie con el fin de evitar agrietamiento superficial durante la manipulación de la película. De este modo, el etileno debe ser por lo menos detectable tal como se define posteriormente. No obstante, se prefiere que el contenido de etileno sea por lo menos del 0,2 % en peso, más preferentemente por lo menos del 0,3 % en peso, todavía más preferentemente por lo menos del 0,4 % en peso, y aún más preferentemente por lo menos del 0,5 % en peso. Un
30 intervalo preferido de etileno en el terpolímero es del 0,1 al 1,5 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 1,2 % en peso, todavía más preferentemente del 0,5 al 1,0 % en peso.

[0016] Para la α -olefina C_4 a C_8 , en particular 1-buteno, se aplican consideraciones similares a las del etileno. Por consiguiente, el contenido de α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente 1-buteno, en el terpolímero será bastante bajo. Una
35 cantidad bastante baja de α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente 1-buteno, garantiza una temperatura de fusión alta. Por otro lado, la α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente 1-buteno, debe estar presente en el terpolímero para garantizar unas buenas propiedades de procesamiento y una buena adherencia al metal. De este modo, la α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente 1-buteno, debe estar presente en el intervalo del 2,0 al 3,0 % en peso.

40 **[0017]** El contenido de comonómeros, es decir, el contenido de propileno, etileno y de α -olefina C_4 a C_8 , preferentemente 1-buteno, se puede determinar con espectroscopia infrarroja FT, tal como se describe posteriormente en los ejemplos.

45 **[0018]** Otro requisito de la invención es que el terpolímero tenga una temperatura de reblandecimiento sea bastante alta.

[0019] La temperatura de reblandecimiento Vicat, tal como Vicat A50 a 10 N, refleja la característica de reblandecimiento por calor de los polímeros. Para la medición, una muestra plana se coloca en un baño de calentamiento de temperatura regulada, una aguja de extremo plano se sitúa sobre la superficie de la muestra bajo una
50 carga específica y la temperatura del baño se eleva a una velocidad constante. La temperatura del baño a la que la penetración de la aguja ha alcanzado un nivel predefinido es la temperatura de reblandecimiento Vicat A50 a 10 N según la ISO 306. El método exacto de medición se determina en la sección de ejemplos.

[0020] Por consiguiente, la temperatura Vicat A50 a 10 N es un parámetro apropiado para definir el terpolímero de la invención con respecto a su comportamiento térmico. Una temperatura Vicat A50 a 10 N mayor significa una mejor
55 resistencia térmica de una superficie. Por lo tanto, se valora que el terpolímero de la invención conduzca a una temperatura Vicat A50 elevada cuando con el mismo se forma una película. Por consiguiente, el terpolímero de la invención tiene una resistencia al calor, medida según la Vicat A50 ISO 306 a 10 N, de por lo menos 127 °C, preferentemente mayor de 129 °C y aún más preferentemente mayor de 131 °C.

60 **[0021]** Igual que la alta temperatura de reblandecimiento, también una alta temperatura de fusión garantiza una buena laminación por extrusión de los polímeros. En consecuencia, el terpolímero según esta invención tiene preferentemente una temperatura de fusión bastante alta, es decir, de más de 140°C. Así, es aún más preferible que la temperatura de fusión sea de al menos 143°C, todavía más preferentemente de al menos 145°C. Por otro lado, la temperatura de fusión

no deberá ser demasiado alta. Por consiguiente, se prefiere que la temperatura de fusión sea de no más de 158°C, todavía más preferiblemente de no más de 155°C, y aún más preferiblemente de no más de 153°C. Preferiblemente la temperatura de fusión está situada en el intervalo que va desde 141 hasta 157°C, más preferiblemente en el intervalo que va desde 142 hasta 155°C, todavía más preferiblemente en el intervalo que va desde 145 hasta 151°C, y aún más preferiblemente en el intervalo que va desde 145 hasta 151°C.

[0022] Las características adicionales que se mencionan a continuación son de aplicación a todas las realizaciones que se han descrito anteriormente.

[0023] La temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico del terpolímero de la presente invención está preferentemente en el intervalo de entre 120 y 140 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 125 y 135 °C. Para determinar la temperatura de inicio del sellado térmico remítase a la sección de ejemplos.

[0024] Además, se prefiere que el terpolímero tenga un índice de fluidez (MFR) determinado en un intervalo específico. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular medio. Esto es debido al hecho de que las moléculas largas confieren al material una tendencia al flujo menor que las moléculas cortas. Un aumento en el peso molecular significa una reducción del valor de MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una matriz definida bajo unas condiciones especificadas de temperatura y presión y constituye la medida de la viscosidad del polímero en la que, a su vez, para cada tipo de polímero, influye principalmente su peso molecular aunque también su grado de ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) se indica como MFR₂. Por consiguiente, se prefiere que, en la presente invención, el terpolímero tenga un MFR₂ en un intervalo de entre 0,10 y 50,00 g/10 min, más preferentemente entre 0,50 y 30,00 g/10 min, todavía más preferentemente entre 1,00 y 20 g/10 min. En una realización preferida, el MFR₂ está en un intervalo de entre 3,00 y 10,00 g/10 min. En otra realización preferida, el MFR₂ es aproximadamente 6,00 g/10 min.

[0025] Adicionalmente, se prefiere que el terpolímero de la invención esté caracterizado además por cantidades bajas de extraíbles. Los extraíbles no son deseables en el campo del envasado de alimentos o en el campo del envasado médico. No obstante, el terpolímero de la invención se usará preferentemente para dichas aplicaciones. De este modo, se prefiere que el terpolímero de esta invención tenga unas buenas propiedades de procesado aun cuando dicho terpolímero esté caracterizado por cantidades de solubles en xileno y/o solubles en hexano bastante bajas.

[0026] Los solubles en xileno son la parte del polímero soluble en xileno frío determinada por disolución en xileno hirviendo y al dejar que la parte insoluble cristalice a partir de la solución de enfriamiento (en relación con el método, consúltese posteriormente la parte experimental). La fracción de solubles en xileno contiene cadenas poliméricas de baja estereorregularidad y es una indicación de la cantidad de áreas no cristalinas.

[0027] De este modo, se prefiere que el terpolímero de la invención tenga solubles en xileno menores que el 10,00 % en peso, más preferentemente menores que el 6,00 % en peso.

[0028] De forma similar a los solubles en xileno, los solubles en hexano indican aquella parte de un polímero que presenta una isotacticidad y una cristalinidad bajas y que es soluble en hexano en el punto de ebullición.

[0029] Por consiguiente, se prefiere que el terpolímero de la invención presente solubles en hexano menores que el 4,00 % en peso, más preferentemente menores que el 2,50 % en peso.

[0030] El módulo de flexión es la relación, por debajo del límite elástico, del esfuerzo aplicado sobre una muestra de prueba en flexión, con respecto a la deformación correspondiente en las fibras más externas de la muestra. El módulo de flexión de la presente invención se ha determinado según la ISO 178.

[0031] Preferentemente, el terpolímero tiene un módulo de flexión de por lo menos 950 MPa, más preferentemente de por lo menos 980 MPa, aún más preferentemente de por lo menos 1.040 MPa.

[0032] Adicionalmente, se prefiere que el terpolímero tal como se ha definido anteriormente (y se define de forma adicional posteriormente) sea preferentemente multimodal, más preferentemente bimodal.

[0033] "Multimodal" o "distribución multimodal" describe una distribución que tiene varios máximos relativos (por contraposición a unimodal que tiene solamente un máximo). En particular, la expresión "modalidad de un polímero" se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares (MWD), es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso polimérica en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en el proceso de etapas secuenciales, es decir, utilizando reactores acoplados en serie, y usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores presentan cada una de ellas su propia distribución de pesos moleculares que pueden diferir considerablemente entre sí. La curva de la distribución de pesos moleculares del polímero final resultante se puede observar en una superposición de las curvas de distribución de pesos moleculares de las fracciones poliméricas que, de forma correspondiente, presentará un máximo más diferenciado, o

por lo menos estará ensanchada de forma diferenciada en comparación con las curvas para fracciones individuales.

[0034] A un polímero que presente una curva de distribución de pesos moleculares de este tipo se le denomina, respectivamente, bimodal o multimodal. El terpolímero multimodal, preferentemente bimodal, se consigue en particular mediante el proceso que se define posteriormente.

[0035] A continuación se describe el proceso preferido para obtener el terpolímero de la invención. Preferentemente, el terpolímero se produce en una combinación de uno o más reactor(es) de polimerización en masa y uno o más reactor(es) de fase gaseosa.

[0036] No obstante, cualquier otro proceso es adecuado siempre que se obtenga el terpolímero de la invención.

[0037] Según el proceso tal como se describe en el presente documento, se ha diseñado un proceso para producir un terpolímero tal como se define en la presente invención en por lo menos un reactor de suspensión (*slurry*) en presencia de un(os) catalizador(es) Ziegler-Natta a temperatura elevada. El proceso está caracterizado en particular por un gradiente de alimentación de etileno y/o α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno), es decir, la cantidad de etileno y/o α -olefina C_4 a C_8 alimentada hacia el proceso se reduce con el tiempo. El proceso comprende preferentemente las siguientes etapas:

a) se alimenta hacia un sistema de reactores de suspensión, más preferentemente hacia un sistema de dos reactores de suspensión, una mezcla de reacción que contiene por lo menos un 79,5 % en peso de propileno, entre un 0,5 y un 2,0 % en peso, más preferentemente de forma aproximada un 1,5 % en peso, de etileno, entre un 20,0 y un 5,0 % en peso, más preferentemente de forma aproximada un 16,5 % en peso, de una α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno), un sistema catalizador Ziegler-Natta capaz de lograr la polimerización de la olefina, y opcionalmente hidrógeno,

b) se polimeriza dicha mezcla de la reacción a una temperatura menor de 70 °C pero mayor de 60 °C durante un tiempo de residencia medio de los comonómeros en el sistema de reactores de suspensión de entre 1 y 3 horas, preferentemente 2 horas para obtener un terpolímero de propileno en una cantidad de entre un 80 y un 100 % en peso, más preferentemente entre un 90 y un 99 % en peso, del producto de terpolímero final, en el que las concentraciones de etileno y/o α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) en la alimentación hacia el sistema de reactores de suspensión se reducen durante un periodo de tiempo de entre 6 y 9 horas, y, al final de la etapa de polimerización, la concentración de etileno en la alimentación hacia el sistema de reactores de suspensión está en el intervalo de entre el 0,2 y el 0,4 % en peso, más preferentemente de forma aproximada el 0,3 % en peso, y la concentración de α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) en la alimentación hacia el sistema de reactores de suspensión está en el intervalo de entre el 1,0 y el 2,5 % en peso, más preferentemente de forma aproximada el 2,0 % en peso, para obtener el producto de terpolímero final (en el caso de que la totalidad del terpolímero se produzca en la etapa b), en el que el contenido de etileno no es mayor del 1,5 % en peso, preferentemente está en el intervalo de entre el 0,1 y el 1,3 % en peso, más preferentemente está en el intervalo de entre el 0,5 y el 1,0 % en peso, todavía más preferentemente es aproximadamente el 0,4 % en peso, y el contenido de α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) no es mayor del 4,0 % en peso, preferentemente está en el intervalo de entre el 1,0 y el 3,5 % en peso, más preferentemente está en el intervalo de entre el 2,0 y el 3,0 % en peso,

c) se transfiere dicha mezcla de reacción hacia un reactor de fase gaseosa que funciona a una presión mayor de 5 bares, preferentemente mayor de 10 bares, sin adicionar etileno, α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno), e hidrógeno, y

d) se continúa con la polimerización en dicho reactor de fase gaseosa, en el que la cantidad del etileno y/o la α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) se reduce durante la polimerización con el tiempo, para obtener un terpolímero de propileno en una cantidad de entre el 0 y el 20 % en peso, más preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso, del producto de terpolímero final, en el que el terpolímero final está caracterizado según se define en la presente invención.

[0038] De este modo, según la presente invención, la terpolimerización se lleva a cabo en una fase de suspensión (*slurry*), preferentemente en un sistema de reactores de bucle, más preferentemente en un sistema de dos reactores de bucle, usando cantidades relativamente bajas de etileno y de α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) como comonómeros. Por otra parte, el proceso está caracterizado por un gradiente de alimentación durante el tiempo de polimerización de por lo menos uno de los dos comonómeros, es decir, etileno y/o de α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno). Más preferentemente, durante la producción del terpolímero de la invención, el contenido del etileno y de la α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) se reduce gradualmente dando como resultado una distribución amplia de comonómeros que proporciona ventajas en el procesado del BOPP. Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que en el punto de inicio (etapa a)) la alimentación de etileno sea aproximadamente del 1,5 % en peso y la alimentación de α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) sea aproximadamente del 16,5 % en peso. Durante el procesado en la etapa b) el contenido de etileno y α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) en el polvo se reduce disminuyendo la

concentración de etileno y α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) en la alimentación hacia el reactor de suspensión, preferentemente hacia el reactor de bucle, más preferentemente hacia los dos reactores de bucle. Esto se realiza gradualmente con el tiempo, la velocidad de reducción depende del tamaño del lote. El etileno se reduce preferentemente, tal como se ha mencionado anteriormente, desde aproximadamente el 1,5 % en peso hasta aproximadamente el 0,3 % en peso en la primera mitad del lote y se mantiene preferentemente constante durante la segunda parte del lote. La α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) se reduce preferentemente al 2,0 % en peso. El flujo en fusión del polvo se mantiene preferentemente constante ajustando el hidrógeno para el reactor de suspensión, más preferentemente para el reactor del bucle, todavía más preferentemente para los dos reactores del bucle, según la concentración de comonomeros en la alimentación hacia dicho(s) reactor(es). La temperatura de reacción es preferentemente de forma aproximada 63 °C.

[0039] La α -olefina C_4 a C_8 puede ser preferentemente 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno ó 1-octeno. No obstante, 1-buteno es la α -olefina C_4 a C_8 más preferida.

[0040] Como catalizador se puede usar cualquier catalizador Ziegler-Natta estereoespecífico común. Un componente esencial en esos catalizadores es los componentes de catalizador sólidos que comprenden un componente de titanio que contiene por lo menos un enlace titanio-halógeno, un compuesto dador de electrones y un haluro de magnesio en forma activa. Los catalizadores pueden contener, como compuesto dador de electrones interno, compuestos seleccionados de entre éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contengan átomos N, P y/o S y ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos.

[0041] La polimerización en la etapa b) se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto de organoaluminio, tal como un alquilo de aluminio y un compuesto dador externo opcional a temperaturas menores de 70 °C pero mayores de 60 °C, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 63 °C, y a presiones en el intervalo de entre 30 y 90 bares, preferentemente entre 30 y 70 bares. La polimerización se lleva a cabo en unas condiciones tales que en el reactor o reactores de suspensión se polimeriza entre el 80 y el 100 % en peso, preferentemente entre el 90 y el 99 % en peso del producto final. El tiempo de residencia en el sistema de reactores de suspensión puede estar entre 60 y 180 minutos.

[0042] Después de que se haya completado la polimerización en el reactor de suspensión, el medio de reacción no se separa de las partículas poliméricas en un tanque de expansión súbita (*flash*) convencional. Por el contrario, el contenido completo del medio de polimerización junto con las partículas poliméricas se transfieren, si fuera necesario, a un reactor de fase gaseosa.

[0043] En el reactor de fase gaseosa, se forma entre el 1 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso del producto de terpolímero final. La polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 60 y 90 °C y a una presión mayor de 5 bares, preferentemente mayor de 10 bares. Al reactor de fase gaseosa no se le adicionan comonomeros ni hidrógeno.

[0044] El medio líquido del reactor de la primera fase puede funcionar como medio refrigerante del lecho fluido en el reactor de fase gaseosa, cuando se evapora en el mismo.

[0045] La cantidad de α -olefina C_4 a C_8 (preferentemente 1-buteno) después de la polimerización de fase gaseosa (etapa d)) está preferentemente en el intervalo de entre el 0,1 y el 4,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 2,0 y el 3,5 % en peso. La cantidad de propileno en el terpolímero final (después de la etapa d)) es de por lo menos el 94 % en peso, más preferentemente por lo menos el 95 % en peso. Finalmente, la cantidad de etileno en el terpolímero después de la polimerización de fase gaseosa (etapa d)) puede estar entre el 0,1 y el 1,5 % en peso, más preferentemente entre el 0,5 y el 1,0 % en peso. De este modo, el contenido de α -olefina C_4 a C_8 tal como 1-buteno es muy bajo. Se aplica lo mismo para el contenido de etileno en el terpolímero de la invención.

[0046] La presente invención no se refiere únicamente al propio terpolímero de la invención sino también a su uso y a películas y/o artículos que comprenden el terpolímero de la invención. Por consiguiente, el terpolímero de la invención tal como se ha definido anteriormente se usa para películas, preferentemente para películas multicapa orientadas biaxialmente, más preferentemente para películas multicapa orientadas biaxialmente y metalizadas. Aún más preferentemente, el terpolímero se usa en la industria del envasado, es decir, para materiales de envasado, es decir, materiales de envasado de alimentos. Por otra parte, la invención presentada se refiere a películas, preferentemente a películas multicapa orientadas biaxialmente, más preferentemente a películas multicapa orientadas biaxialmente y metalizadas que comprenden el terpolímero de la invención según se ha definido anteriormente. De forma más precisa y preferentemente, la película multicapa orientada biaxialmente y metalizada comprende

(a) una capa de núcleo que comprende preferentemente un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad, más preferentemente un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad con una estereorregularidad mayor del 93 %;

(b) una primera capa de revestimiento adyacente a dicha capa de núcleo en la que dicha capa de revestimiento

comprende el terpolímero de la invención, más preferentemente es el terpolímero de la invención;

(c) opcionalmente una capa de unión adyacente a dicha primera capa de revestimiento que comprende preferentemente homopolímero o copolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico;

(d) una capa metalizada, preferentemente una capa de aluminio, adyacente a dicho primer revestimiento u opcionalmente a dicha primera capa de unión y en una cara del revestimiento u opcionalmente de la primera capa de unión opuesta a la capa de núcleo; y

(e) opcionalmente una segunda capa de revestimiento adyacente a dicha capa de núcleo y en una cara de dicha capa de núcleo opuesta a dicha primera capa de revestimiento, comprendiendo preferentemente dicha segunda capa de revestimiento una poliolefina seleccionada del grupo consistente en copolímero aleatorio de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno-butileno, copolímero de propileno-butileno, y copolímero de impacto de etileno-propileno.

[0047] Por otra parte, la presente invención se refiere a artículos que comprenden el terpolímero de la invención según se ha definido anteriormente. En un aspecto preferido, los artículos que comprenden el terpolímero de la invención, preferentemente como parte de una película multicapa orientada biaxialmente, más preferentemente como parte de una película multicapa orientada biaxialmente y metalizada según se ha definido anteriormente, se seleccionan del grupo de material de envasado, material de envasado de alimentos (en particular para café, patatas y/o galletas), hojas metalizadas y material para envolver.

[0048] Las películas multicapa orientadas biaxialmente de la invención, preferentemente las películas multicapa orientadas biaxialmente y metalizadas de la invención, que comprenden el terpolímero, se producen según una manera conocida en la técnica. Uno de los métodos de realizar la película multicapa orientada biaxialmente (metalizada) antes descrita comprende la coextrusión de una masa fundida multicapa de polímeros termoplásticos a través de una matriz, y a continuación el enfriamiento, por ejemplo, mediante templado, de la masa fundida multicapa para formar una lámina multicapa. A continuación, la lámina multicapa se estira en la dirección de la máquina (MD) a través de una serie de rodillos calentados que se desplazan a una velocidad diferencial para formar una película multicapa orientada MD. El estiramiento de la película multicapa orientada MD tiene lugar en un bastidor de tipo rama en caliente para formar una película multicapa orientada biaxialmente. A continuación se realiza el tratamiento superficial sobre la primera capa de revestimiento y/o la segunda capa de revestimiento de la película multicapa orientada biaxialmente con un tratamiento seleccionado del grupo consistente en tratamiento corona, tratamiento con llama y tratamiento con plasma. A continuación, la primera capa de revestimiento preferentemente se metaliza en un metalizador al vacío para formar la película multicapa orientada biaxialmente y metalizada, deseada.

[0049] A continuación se describirá más detalladamente la presente invención mediante los ejemplos que se ofrecen seguidamente.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

[0050] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como a los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

A. Mediciones de espectroscopia con NMR:

[0051] Se registraron los espectros ^{13}C -NMR de polipropilenos en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 peso/peso). Para el análisis de la pentada, la asignación se realiza según los métodos descritos en la bibliografía: (T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chūjō, y T. Asakura, *Polymer* 29 138-43 (1988), y Chujo R, et al, *Polymer* 35 339 (1994).

B. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

[0052] Se miden la temperatura de fusión T_m , la temperatura de cristalización T_c , y el grado de cristalinidad con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de refrigeración y calentamiento de 10 °C/minuto entre 30 °C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y exotermas.

[0053] Se midieron también la entalpía de fusión y de cristalización (H_m y H_c) mediante el método DSC según la ISO 11357-3. En el caso de que se observe más de un pico de fusión, la temperatura de fusión T_m (tal como se usa para interpretar los datos SIST) es el máximo del pico a la temperatura de fusión más alta con un área bajo la curva (entalpía de fusión) de por lo menos el 5 % de la entalpía de fusión total de la fracción cristalina del polipropileno.

C. Índice de fluidez

[0054] Se mide el MFR₂ según la ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg de carga).

D. Contenido de comonómeros

[0055] El contenido de comonómeros se mide con una espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR. Cuando se medía el contenido de etileno en polipropileno, se preparó mediante prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 µm). El área del pico de absorción de -CH₂- (710-750 cm⁻¹) y del pico de absorción de buteno (750-780⁻¹) se midió con un espectrómetro FTIR 1600 de Perkin Elmer. El método se calibró por los datos del contenido de etileno y del contenido de 1-buteno medidos mediante ¹³C-NMR.

E. Rigidez de la película

[0056] Se determinan la Rigidez Pelicular TD (dirección transversal), la Rigidez Pelicular MD (dirección de la máquina), el Alargamiento de rotura TD y el Alargamiento de rotura MD según la ISO 527-3 (velocidad del cabezal cruzado: 1 mm/minuto).

F. Módulo de flexión

[0057] Se mide el módulo de flexión según la ISO 178.

G. Turbidez y transparencia

[0058] Se determinan la turbidez y la transparencia: ASTM D1003-92.

I. Temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico:

1. General

[0059] El método determina el intervalo de temperaturas de sellado de películas de polipropileno, en particular películas sopladas. El intervalo de temperaturas de sellado es el intervalo de temperaturas en el que las películas se pueden sellar según condiciones que se ofrecen a continuación.

[0060] El límite inferior (temperatura de inicio del sellado (SIT) térmico) es la temperatura de sellado en la que se logra una resistencia de sellado de > 3 N. El límite superior (temperatura final de sellado (SET)) se alcanza cuando las películas se pegan al dispositivo de sellado.

2. Pruebas

[0061] Determinadas en una Máquina Selladora Universal J&B Tipo 3000

Medida sobre una película – anchura de la muestra:	25,4 mm
Presión de Sellado:	0,1 N/mm
Tiempo de sellado:	0,1 segundo
Tiempo de enfriamiento:	99 segundos
Velocidad de pelado:	10 mm/segundo
Temperatura de inicio:	80 °C
Temperatura final:	150 °C
Incrementos:	10 °C – la muestra se sella A con

[0062] A en cada temperatura de la barra de sellado y se determina la resistencia (fuerza) de sellado en cada paso. Se determina la temperatura en la que la resistencia de sellado alcanza 3 N.

J. Solubles en xileno (XS, % en peso)

[0063] 2 g de polímero se adicionan a 200 ml de xileno en un recipiente de reflujo con purga de N₂.

[0064] La mezcla se calienta hasta 135 °C en 35 minutos y se agita durante 30 minutos (mientras tanto el polímero se disuelve en xileno hirviendo).

[0065] A continuación, la muestra se enfría a 50 °C en 30 minutos y cuando alcanza los 50 °C, la solución se coloca en un baño de agua a 25 °C y se mantiene en el baño de agua durante exactamente 140 minutos sin agitarla.

[0066] A continuación, la mezcla se agita durante exactamente 10 minutos.

[0067] La mezcla se filtra. El precipitado se seca en un horno de vacío a 70 °C durante 30 minutos.

$$XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1).$$

en la que

m_0 = cantidad inicial de polímero (g)

m_1 = peso de residuo (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de muestra analizada (ml)

K. Solubles en hexano (% en peso)

Sección FDA 177.1520

[0068] Durante 2 horas 1 g de una película polimérica de un grosor de 100 µm se adiciona a 400 ml de hexano y se hierve mientras se agita con un refrigerante de reflujo.

[0069] Después de 2 horas la mezcla se filtra inmediatamente en un papel filtro n.º 41.

[0070] El precipitado se recoge en un recipiente de aluminio y el hexano residual se evapora en un baño de vapor bajo flujo de N₂.

[0071] La cantidad de solubles en hexano se determina mediante la fórmula

$$((\text{peso muestra} + \text{peso crisol}) - (\text{peso crisol})) / (\text{peso muestra}) \cdot 100.$$

L. Vicat A50

[0072] Se mide la Vicat A50 a 10 N según la ISO 306 (10 N). La Vicat A50 es la temperatura a la que una aguja de extremo plano con una sección transversal circular o cuadrada de 1 mm cuadrado penetra en la muestra hasta una profundidad de 1 mm, bajo una carga de 1.000 g.

M. Velocidad de cristalización isotérmica

[0073] ISO 11357-7 (2002)

2. Ejemplos

Ejemplo 1 (INVENCION 1)

[0074] La reacción se realiza en un sistema de dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa sin ninguna alimentación adicional de comonómeros. Durante la producción del polímero, se reduce gradualmente el contenido de 1-buteno y etileno del polvo. El contenido de 1-buteno y etileno en el polvo se reduce disminuyendo la concentración de 1-buteno y etileno en la alimentación hacia los reactores de bucle. Esto se realiza gradualmente durante un periodo de tiempo de 9 horas. La concentración de 1-buteno en la alimentación se hace disminuir desde un 6,5 % en peso a un 0,5 % en peso. La concentración de etileno en la alimentación se mantiene constante a un 1,0 % en peso. El flujo en fusión del polvo se mantiene constante ajustando la alimentación de hidrógeno hacia los bucles según la concentración de 1-buteno en la alimentación hacia los reactores de bucle. La temperatura de reacción en el sistema de los reactores de bucle es 63 °C.

Ejemplo 2 (INVENCION 2)

[0075] La reacción se realiza en un sistema de dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa sin ninguna alimentación adicional de comonómeros. Durante la producción del polímero, se reduce gradualmente el contenido de 1-buteno y etileno del polvo. El contenido de 1-buteno y etileno en el polvo se reduce disminuyendo la concentración de 1-buteno y etileno en la alimentación hacia los reactores de bucle. Esto se realiza gradualmente durante un periodo de tiempo de 7,5 horas. La concentración de 1-buteno en la alimentación se hace disminuir desde un 16,5 % en peso a un 1,0 % en peso. La concentración de etileno en la alimentación se reduce desde un 1,0 % en peso a un 0,3 % en peso en

la primera mitad del lote y se mantiene constante durante la segunda parte del lote. El flujo en fusión del polvo se mantiene constante ajustando la alimentación de hidrógeno hacia los bucles según la concentración de 1-buteno en la alimentación a los reactores de bucle. La temperatura del sistema de reactores de bucle es 63 °C.

5 Ejemplo 3 (COMPARACIÓN 1)

[0076] El mismo proceso que para la producción del polímero 1, pero la alimentación de 1-buteno y etileno es constante (16,4 % en peso de 1-buteno y 1,0 % en peso de etileno en la alimentación hacia los reactores) para obtener un polímero con un 9,0 % en peso de 1-buteno y un 1,0 % en peso de etileno. La temperatura del reactor es 63 °C.

10 Ejemplo 4 (COMPARACIÓN 2)

[0077] Los mismos valores de configuración del proceso que para la producción del polímero 1, pero la alimentación de 1-buteno y etileno es constante (13,3 % en peso de 1-buteno y 0,3 % en peso de etileno en la alimentación hacia los reactores) para obtener un polímero con un 8,0 % en peso de 1-buteno y un 0,3 % en peso de etileno. La temperatura del reactor es 65 °C.

Tabla 1: propiedades de los Ejemplos

		Ejemplo 1 [Invención]	Ejemplo 2 [Invención]	Ejemplo 3 [Comparación]	Ejemplo 4 [Comparación]
Contenido C2	% peso	1,0	0,6	1,0	0,3
Contenido C4	% peso	2,0	2,5	9,0	8,0
Solubles en Xileno	% peso	3,9	4,1	5,1	4,1
Solubles en Hexano	% peso	2,2	1,9	2,6	-
MFR ₂	g/10 min		7	6	8
Vicat A50 (10 N)	°C	135,7	131,1	115,8	125,6
T _{fusión}	°C	149,4	144,1	130,4	138,7
H _{fusión}	J/g	92,8	93,3	76,5	78,8
T _{crist}	°C	106	105	91	97,4
H _{crist}	J/g	84	85	68,6	68,4
Fracción < 100 °C	%	12,1	13,2	31,6	20,9
Fracción < 120 °C	%	19,6	23,1	47,9	32,2
Mod Flex	MPa	1.081	1.045	761	937

Tabla 2: velocidad de cristalización isotérmica

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
a 100 °C	min	1,9	2	4	2,5
a 105 °C	min	2	2,2	7,4	3,2
a 110 °C	min	2,3	2,8	NA	5,8

REIVINDICACIONES

1. Terpolímero de propileno, etileno y α -olefina C_4 a C_8 , en donde
 - (a) la cantidad de propileno en dicho terpolímero es de al menos un 96,5% en peso y
 - (b) dicho terpolímero tiene una resistencia al calor, según medición efectuada de acuerdo con ISO 306 Vicat A50 a 10 N, de al menos 127°C,
 con lo cual el intervalo de la α -olefina C_4 a C_8 en el terpolímero es del 2,0% en peso al 3,0% en peso.
2. Terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de etileno es de no más de un 1,5% en peso.
3. Terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el terpolímero tiene
 - (a) solubles en xileno de no más de un 4,50% en peso y/o
 - (b) solubles en hexano de no más de un 2,50% en peso
 - (c) una temperatura de fusión situada en el intervalo de 145 a 152°C.
4. Terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el terpolímero tiene un módulo de flexión según ISO 178 de más de 950 MPa.
5. Uso de un terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como película.
6. Uso según la reivindicación 5, en el que la película es parte de una película multicapa orientada biaxialmente.
7. Película que comprende un terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4.
8. Película multicapa en la que dicha película comprende
 - (a) una capa de núcleo que comprende un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad;
 - (b) una primera capa de revestimiento adyacente a dicha capa de núcleo en la que dicha capa de revestimiento comprende el terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4;
 - (c) opcionalmente una capa de unión adyacente a dicha primera capa de revestimiento;
 - (d) opcionalmente una capa metalizada adyacente a dicho primer revestimiento u opcionalmente dicha primera capa de unión y en una cara del revestimiento u opcionalmente de la primera capa de unión opuesta a la capa de núcleo; y
 - (e) opcionalmente una segunda capa de revestimiento adyacente a dicha capa de núcleo y en una cara de dicha capa de núcleo opuesta a dicha primera capa de revestimiento.
9. Película multicapa según la reivindicación 8, en donde
 - (a) la primera capa de revestimiento es el terpolímero según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4;
 - (b) la capa de unión comprende homopolímero o copolímero de polipropileno modificado con anhídrido maleico;
 - (c) la capa metalizada es una capa de aluminio.
10. Película multicapa según las reivindicaciones 8 ó 9, en la que
 - (a) dicha película está orientada biaxialmente y/o
 - (b) la segunda capa de revestimiento comprende una poliolefina seleccionada del grupo consistente en copolímero aleatorio de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno-butileno, copolímero de propileno-butileno, y copolímero de impacto de etileno-propileno.
11. Proceso para producir una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que una masa fundida multicapa de polímeros termoplásticos que comprenden el terpolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 se coextruye y subsiguientemente se enfría para formar una lámina multicapa.
12. Proceso según la reivindicación 11, en donde la lámina multicapa es
 - (a) orientada biaxialmente y/o
 - (b) metalizada.
13. Artículo que comprende un terpolímero según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, o una película según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones 7 a 10.
14. Artículo según la reivindicación 13, en el que el artículo es un envase de laminación.