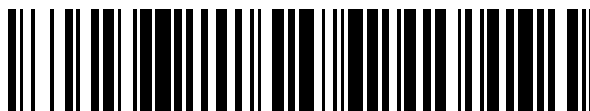


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 883**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2020 PCT/EP2020/064491**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2020 WO20249388**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2020 E 20727644 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2023 EP 3983454**

54 Título: **Composición de polímero a base de propileno**

30 Prioridad:

13.06.2019 EP 19179927

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

23.08.2023

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CAVALIERI, CLAUDIO;
MASSARI, PAOLA;
CAMURATI, ISABELLA MARIA VITTORIA;
PANTALEONI, ROBERTO;
COLLINA, GIANNI;
VITALE, GIANNI;
CIARAFONI, MARCO y
GADDI, BENEDETTA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 947 883 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

Composición de polímero a base de propileno

5 Campo de la invención

La presente exposición se refiere a una composición que comprende un copolímero de propileno con 1-hexeno y un copolímero de propileno y etileno particularmente adecuado para la preparación de películas, en particular películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP, por sus siglas en inglés) y películas estiradas que presentan una temperatura de inicio de sellado (TIS) reducida y una temperatura de cristalización elevada.

Antecedentes de la invención

15 El copolímero de propileno y 1-hexeno ya es conocido de la técnica, por ejemplo el documento n.º WO 2006/002778 se refiere a un copolímero de propileno y 1-hexeno que presenta entre 0,2 % y 5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno. Dicho copolímero presenta una distribución de peso molecular de tipo monomodal y se utiliza para sistemas de tuberías.

20 El documento n.º WO 2017/097579 se refiere a una composición que comprende un copolímero de propileno con 1-hexeno y un copolímero de propileno y etileno particularmente adecuado para la preparación de películas, en particular películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP) y películas estiradas que presentan una temperatura de inicio de sellado (TIS) reducida y una transparencia elevada. La temperatura de inicio de sellado obtenida todavía no resulta satisfactoria y puede reducirse.

25 El documento n.º WO 2018/202396 se refiere a una composición de polímero de propileno que comprende entre 35 % en peso y 65 % en peso de un copolímero de propileno y 1-hexeno que contiene entre 10,2 % y 13 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno y entre 35 % en peso y 65 % en peso de un copolímero de propileno y etileno que contiene entre 1,5 % en peso y 6,5 % en peso de unidades derivadas de etileno. Aunque la composición ejemplificada muestre un TIS muy bajo, el contenido soluble de xileno es muy elevado y, tal como se muestra en el ejemplo comparativo, puede reducirse el número de geles.

35 El solicitante ha encontrado que resulta posible producir BOPP y películas estiradas que presentan una baja temperatura de inicio de sellado (TIS), una temperatura de cristalización elevada y un número reducido de geles mediante la utilización de una composición que comprende un copolímero de propileno/1-hexeno y un copolímero de propileno y etileno.

Sumario de la invención

De esta manera, la presente exposición proporciona una composición de polímero de propileno, que comprende:

- 40 a) entre 15 % en peso y 35 % en peso de un copolímero de propileno/1-hexeno que contiene entre 6,2% y 8,5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min;
- 45 b) entre 15 % en peso y 35 % en peso de un copolímero de propileno/1-hexeno que contiene entre 10,4 % y 14,5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min;
- 50 c) entre 38 % en peso y 68 % en peso de un copolímero de propileno/etileno que contiene entre 3,4 % y 5,7 % en peso de unidades derivadas de 1-etileno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 12,0 g/10 min;

en donde la suma de las cantidades en a), b) y c) es de 100;
en la que:

- 55 i) la cantidad total de unidades derivadas de 1-hexeno de los componentes a) y b) está comprendida entre 9,4 % en peso y 11,6 % en peso;
- ii) el contenido soluble de xileno a 25°C de la composición está comprendido entre 14,2 % en peso y 19,3 % en peso;
- iii) el contenido de 1-hexeno de la composición está comprendido entre 3,7 % en peso y 6,4 % en peso;
- 60 iv) el punto de fusión de la composición está comprendido entre 128°C y 135°C;
- v) el contenido soluble de xileno a 25°C del componente c) está comprendido entre 3,7 % en peso y 7,8 % en peso.

Descripción detallada de la invención

65 La presente exposición proporciona una composición de polímero de propileno, que comprende:

5 a) entre 15 % en peso y 35 % en peso, preferentemente entre 20 % en peso y 31 % en peso; más preferentemente entre 22 % en peso y 28 % en peso de un copolímero de propileno/1-hexeno que contiene entre 6,2 % en peso y 8,5 % en peso, preferentemente entre 6,8 % en peso y 8,1 % en peso; más preferentemente entre 7,1 % en peso y 7,9 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min, preferentemente comprendido entre 4,4 y 8,0 g/10 min; más preferentemente comprendido entre 5,0 y 7,0 8,5 g/10 min;

10 b) entre 15 % en peso y 35 % en peso, preferentemente entre 20 % en peso y 31 % en peso; más preferentemente entre 22 % en peso y 28 % en peso de un copolímero de propileno/1-hexeno que contiene entre 10,4 % en peso y 14,5 % en peso, preferentemente entre 11,2 % en peso y 13,9 % en peso; más preferentemente entre 11,6 % en peso y 13,3 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min, preferentemente comprendido entre 4,4 y 8,0 g/10 min; más preferentemente comprendido entre 5,0 y 7,0 8,5 g/10 min;

15 c) entre 38 % en peso y 68 % en peso, preferentemente entre 42 % en peso y 62 % en peso; más preferentemente entre 45 % en peso y 58 % en peso de un copolímero de propileno/etileno que contiene entre 3,4 % en peso y 5,7 % en peso, preferentemente entre 3,9 % en peso y 5,1 % en peso; más preferentemente entre 4,2 % en peso y 4,9 % en peso de unidades derivadas de etileno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min, preferentemente comprendido entre 4,4 y 8,0 g/10 min; más preferentemente comprendido entre 5,0 y 7,0 8,5 g/10 min;

25 en donde la suma de las cantidades de a), b) y c) es de 100; en la que:

25 i) la cantidad total de unidades derivadas de 1-hexeno de los componentes a) y b) está comprendida entre 9,4 % en peso y 11,6 % en peso; preferentemente entre 9,5 % en peso y 11,5 % en peso; más preferentemente entre 9,6 % en peso y 10,8 % en peso;

30 ii) el contenido soluble de xileno a 25°C de la composición está comprendido entre 14,2 % en peso y 19,3 % en peso; preferentemente entre 15,3 % en peso y 18,7 % en peso; más preferentemente entre 16,2 % en peso y 18,1 % en peso;

35 iii) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno de la composición está comprendido entre 3,7 % en peso y 6,4 % en peso; preferentemente entre 3,9 % en peso y 5,4 % en peso; más preferentemente entre 4,2 % en peso y 5,2 % en peso;

35 iv) el punto de fusión de la composición está comprendido entre 128°C y 135°C; preferentemente entre 129°C y 133°C;

40 v) el contenido soluble de xileno a 25°C del componente c) está comprendido entre 3,7 % en peso y 7,8 % en peso; preferentemente entre 4,1 % en peso y 6,8 % en peso; más preferentemente entre 4,6 % en peso y 6,2 % en peso;

40 El copolímero de propileno/1-hexeno de la presente exposición contiene solo unidades derivadas de propileno y de 1-hexeno. El copolímero de propileno/etileno de la presente exposición contiene solo unidades derivadas de propileno y de etileno.

45 La composición de la presente exposición está dotada de una temperatura de inicio de sellado (TIS) muy baja de manera que este material puede utilizarse ventajosamente para la producción de película, en particular películas estiradas o de BOPP.

50 En particular, la diferencia entre el punto de fusión de la composición y el TIS es particularmente grande en el caso de la composición de la presente exposición. Un punto de fusión relativamente elevado permite una mejor procesabilidad del polímero al utilizarlo en particular para obtener película y a la vez un valor de TIS reducido mejora la utilización de la película en aplicaciones de sellado.

55 Preferentemente, el valor de TIS está comprendido entre 70°C y 85°C; preferentemente, entre 72°C y 80°C. La diferencia entre el punto de fusión y el TIS (Tf-TIS) preferentemente está comprendida entre 45°C y 65°C; preferentemente está comprendido entre 50°C y 62°C.

60 Además, la composición de la presente composición está dotada de una temperatura de cristalización particularmente elevada, según medición mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) es preferentemente superior a 82,0°C; más preferentemente, es superior a 83,0°C; preferentemente, la temperatura de cristalización es inferior a 100,0°C. La elevada temperatura de cristalización mejora la procesabilidad de la película obtenida mediante la utilización de la composición de la presente exposición.

65 Los componentes a) + b) de la composición de la presente exposición también están preferentemente dotados de un contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 18,0 % en

peso y 32,0 % en peso, preferentemente entre 21,0 % en peso y 30,0 % en peso. El elevado contenido de comonomero en la fracción soluble en xileno mejora la procesabilidad de la composición.

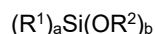
5 El componente c) de la composición de la presente exposición está dotada preferentemente de un contenido en unidades derivadas de etileno en la fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 10,0 % en peso y 17,0 % en peso, preferentemente entre 11,0 % en peso y 16,0 % en peso; más preferentemente, entre 13,0 % en peso y 15,0 % en peso. Esta característica mejora la procesabilidad de la composición para la obtención de películas.

10 Los componentes a), b) y c) de la composición de polímero de propileno se obtienen mediante procedimientos de polimerización llevados a cabo en la presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

15 un componente catalítico sólido que comprende Ti, Mg, Cl y por lo menos un componente donantes de electrones caracterizado por el hecho de que contiene entre 0,1 % y 50 % en peso de Bi con respecto al peso total de dicho componente catalítico sólido; el donante externo son preferentemente ésteres de ácido glutárico, preferentemente ésteres de alquilo de ácido glutárico, tales como 1,3,3-dipropilglutarato; preferentemente, el éster de ácido glutárico se utiliza en una mezcla con 9,9-bis(alcoximetil)fluoreno, tal como 9,9-bis(metoximetil)fluoreno; la proporción molar entre preferentemente ésteres de ácido glutárico y 9,9-bis(alcoximetil)fluoreno es de entre 50:50 y 90: 10; preferentemente de entre 60:40 y 80:20; más preferentemente de entre 65:35 y 75:25; el radical alquilo es un radical alquilo C1-C10, tal como los radicales metilo, etilo, propilo y butilo;

(ii) un compuesto de alquil-aluminio, y

25 (iii) un compuesto donante de electrones externo que presenta la fórmula general siguiente:



30 en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente de radicales alquilo o cicloalquilo con 1 a 8 átomos de carbono y a+b=4.

35 Preferentemente, en el componente catalítico, el contenido de Bi está comprendido entre 0,5 % y 40 % en peso, más preferentemente ente 1 % y 35 % en peso, especialmente entre 2 % y 25 % en peso, y en una realización muy particular, entre 2 % y 20 % en peso.

Las partículas del componente sólido presentan una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio comprendido entre 5 y 150 μm, preferentemente entre 20 y 100 μm y más preferentemente entre 30 y 90 μm. Las partículas con una morfología sustancialmente esférica se refieren a aquellas en las que la proporción entre el eje mayor y el eje menor es igual o inferior a 1,5, y preferentemente inferior a 1,3.

40 En general, la cantidad de Mg preferentemente está comprendida entre 8 % y 30 % en peso, más preferentemente entre 10 % y 25 % en peso.

En general, la cantidad de Ti está comprendida entre 0,5 % y 5 % en peso, y más preferentemente entre 0,7 % y 3 % en peso.

45 La proporción molar Mg/Ti es preferentemente igual o superior a 13, preferentemente está comprendida en el intervalo de entre 14 y 40, y más preferentemente de entre 15 y 40. En consecuencia, la proporción molar Mg/donante es preferentemente superior a 16, más preferentemente superior a 17 y habitualmente comprendida entre 18 y 50.

50 Los átomos de Bi preferentemente se derivan de uno o más compuestos de Bi que no presentan enlaces carbono-carbono. En particular, los compuestos de Bi pueden seleccionarse de entre haluros de Bi, carbonato de Bi, acetato de Bi, nitrato de Bi, óxido de Bi, sulfato de Bi y sulfuro de Bi. Los compuestos en los que Bi presenta el estado de valencia de +3 resultan preferentes. Entre los haluros de Bi, los compuestos preferentes son tricloruro de Bi y tribromuro de Bi. El compuesto de Bi más preferente es BiCl₃.

55 La preparación del componente catalítico sólido puede llevarse a cabo según varios métodos.

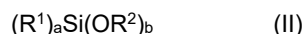
60 Según un método, el componente catalítico sólido puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)_{q-y}X_y, en la que 'q' es la valencia del titanio e 'y' es un número entre 1 y q, preferentemente TiCl₄, con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula MgCl₂·pROH, en la que 'p' es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 2 y 3,5 y R es un radical hidrocarburo que presenta 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio, operando bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100°C a 130°C). A continuación, se mezcla el aducto con un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, creando de esta manera una emulsión que se enfría rápidamente, provocando la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Se describen ejemplos de aductos esféricos preparados según dicho procedimiento en las patentes US n.º 4.399.054 y n.º 4.469.648. El aducto resultante puede

hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholización controlada térmicamente (80°C a 130°C) de manera que se obtenga un aducto en el que el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, preferentemente de entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o no) en TiCl₄ frío (generalmente a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80°C a 130°C y se mantiene a esa temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento con TiCl₄ puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donante de electrones puede añadirse en las proporciones deseadas durante el tratamiento con TiCl₄.

Se encuentran disponibles varias maneras de añadir uno o más compuestos de Bi en la preparación del catalizador. Según la opción preferente, el compuesto o compuestos de Bi se incorporan directamente en el aducto de MgCl₂·pROH durante la preparación del mismo. En particular, el compuesto de Bi puede añadirse en la etapa final de preparación del aducto, mediante la mezcla del mismo con MgCl₂ y el alcohol. Alternativamente, puede añadirse al aducto fundido antes de la etapa de emulsificación. La cantidad de Bi introducida se encuentra comprendida entre 0,1 y 1 mol por cada mol de Mg en el aducto. El compuesto o compuestos de Bi preferentes que deben incorporarse directamente en el aducto de MgCl₂·pROH son haluros de Bi, y en particular BiCl₃.

El compuesto de alquil-Al (ii) preferentemente se selecciona de entre los compuestos de trialquil-aluminio, tales como, por ejemplo, trietilaluminio, trisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio. También resulta posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃, posiblemente en una mezcla con los trialquilaluminios anteriormente citados. La proporción Al/Ti es superior a 1 y generalmente es de entre 50 y 2000.

El compuesto donante de electrones externo (iii) es un compuesto de silicio que presenta la fórmula general siguiente:



en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente de radicales alquilo o cicloalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, que opcionalmente contienen heteroátomos, en los que a+b=4.

Son ejemplos útiles de compuestos de silicio de fórmula II, (terc-butil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclopentil)₂Si(OCH₃)₂, (ciclohexil)(metil)Si(OCH₃)₂.

El compuesto donante de electrones externo (c) se utiliza en cantidad suficiente para proporcionar una proporción molar de compuesto de organoaluminio a dicho compuesto donante de electrones externo (iii) de entre 0,1 y 200, preferentemente de entre 1 y 100, y más preferentemente de entre 3 y 50.

El procedimiento de polimerización, que puede ser continuo o por lotes, se lleva a cabo siguiendo técnicas conocidas y operando en fase gaseosa o en fase líquida en presencia o no de diluyente inerte, o mediante técnicas mixtas de líquido-gas. Resulta preferible llevar a cabo la polimerización en fase gaseosa en tres reactores, uno para cada componente de la composición. Preferentemente, en los primeros dos reactores, se obtienen los componentes a) y b), respectivamente, mientras que el componente c) se obtiene en el tercer y último reactor.

El tiempo, presión y temperatura de la reacción de polimerización no son críticos; sin embargo, es mejor que la temperatura sea de entre 20°C y 100°C. La presión puede ser la atmosférica o más alta.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la regulación del peso molecular se lleva a cabo mediante la utilización de reguladores conocidos, hidrógeno en particular.

La composición de la presente exposición puede contener, además, aditivos utilizados habitualmente para polímeros de olefina, tales como, por ejemplo, agentes nucleantes y clarificantes y adyuvantes de procesamiento.

La composición de la presente exposición preferentemente se caracteriza por un número de geles (>0,1 mm) inferior a 250; preferentemente inferior a 150. El número de geles es indicativo de la homogeneidad del producto: a menor número de geles, mayor homogeneidad del polímero.

La composición de polímero de propileno de la presente exposición puede utilizarse ventajosamente para la producción de películas. Preferentemente, monocapa o multicapa de película estirada o de BOPP en la que por lo menos una capa comprende la composición de la presente exposición.

Ejemplos

Se proporcionan los ejemplos a continuación con el fin de ilustrar la presente invención.

Los datos relativos a los materiales poliméricos y las películas de los ejemplos se determinan mediante los métodos informados posteriormente.

Temperatura de fusión y cristalización (ISO 11357-2013)

5 Determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) según la norma ISO 11357-2013 a una velocidad de barrido de 20°C/min, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, en una muestra de entre 5 y 7 mg de peso, bajo flujo de N₂ inerte. La calibración del instrumento se llevó a cabo con indio.

Índice de fluidez (IF)

10 Determinado según la norma ASTM D 1238-13 a 230°C con una carga de 2,16 kg.

Solubilidad en xileno a 25°C

15 Se midieron las sustancias solubles en xileno según la norma ISO 16 152-2005; con volumen de solución de 250 ml; precipitación a 25°C durante 20 minutos, 10 de los cuales con la solución bajo agitación (agitador magnético) y el secado a 70°C.

Viscosidad intrínseca (VI)

20 Determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C.

RMN ¹³C de copolímeros de propileno/etileno

25 Se adquirieron los espectros de RMN ¹³C en un espectrómetro Bruker AV-600 dotado de una criosonda, funcionando a 160,91 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120°C.

30 El pico del carbono S_{ββ} (nomenclatura según "Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by 13C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode", C. J. Carman, R. A. Harrington y C. E. Wilkes, Macromolecules, 1977, 10, 536) se utilizó como patrón interno a 29,9 ppm. Las muestras se disolvieron en 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ a 120°C a una concentración de 8 % p/v. Se adquirió cada espectro con un pulso de 90° y 15 segundos de retardo entre pulsos; se utilizó DPC para eliminar el acoplamiento ¹H-¹³C. Se almacenaron 512 transitorios en 32K de puntos de datos mediante la utilización de una ventana espectral de 9000 Hz.

35 Las asignaciones de los espectros, la evaluación de la distribución de tríadas y la composición se realizaron según Kakugo ("Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ-titanium trichloride-diethylaluminum chloride", M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma y T. Miyatake, Macromolecules, 1982, 15, 1150) utilizando las ecuaciones siguientes:

$$\begin{array}{lll} \text{PPP} = 100 T_{\beta\beta}/S & \text{PPE} = 100 T_{\beta\delta}/S & \text{EPE} = 100 T_{\delta\delta}/S \\ \text{PEP} = 100 S_{\beta\beta}/S & \text{PEE} = 100 S_{\beta\delta}/S & \text{EEE} = 100 (0,25 S_{\gamma\delta} + 0,5 S_{\delta\delta})/S \end{array}$$

40

$$S = T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0,25 S_{\gamma\delta} + 0,5 S_{\delta\delta}$$

El porcentaje molar de contenido de etileno se evaluó utilizando la ecuación siguiente:

45 E (% mol) = 100 * [PEP+PEE+EEE] Se evaluó el porcentaje en peso de contenido de etileno utilizando la ecuación siguiente:

$$E (\% p) = \frac{* E\% \text{ mol} * PM_E}{E\% \text{ mol} * PM_E + P\% \text{ mol} * PM_P}$$

50 en la que P (% mol) es el porcentaje molar de contenido de propileno, mientras que PM_E y PM_P son los pesos moleculares de etileno y propileno, respectivamente.

El producto de relación de reactividad r₁r₂ se calculó según Carman (C.J. Carman, R.A. Harrington y C.E. Wilkes, Macromolecules, 1977; 10, 536) de la manera siguiente:

$$r_1 r_2 = 1 + \left(\frac{\text{EEE} + \text{PEE}}{\text{PEP}} + 1 \right) - \left(\frac{P}{E} + 1 \right) \left(\frac{\text{EEE} + \text{PEE}}{\text{PEP}} + 1 \right)^{0,5}$$

55

ES 2 947 883 T3

La tacticidad de las secuencias de propileno se calculó como el contenido en mm a partir de la relación entre $mmT_{\beta\beta}$ de PPP (28,90-29,65 ppm) y $T_{\beta\beta}$ total (29,80-28,37 ppm)

Contenido de 1-hexeno y etileno:

determinado mediante espectroscopía de RMN- ^{13}C en terpolímeros:

5 Análisis de RMN Se adquirieron los espectros de RMN- ^{13}C en un espectrómetro AV-600 que operaba a 150,91 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120°C. Se utilizó el pico del CH del propileno como patrón de referencia a 28,83. Se adquirió el espectro de RMN ^{13}C mediante utilización de los parámetros siguientes:

	Anchura espectral (AE)	60 ppm
10	Centro del espectro (O1)	30 ppm
	Secuencia de desacoplamiento	WALTZ 65_64pl
	Programa de pulso ⁽¹⁾	ZGPG
	Duración de pulso (P1) ⁽²⁾	para 90°
15	Número total de puntos (TD)	32k
	Retardo de relajación ⁽²⁾	15 s
	Número de transitorios ⁽³⁾	1500

Se calculó la cantidad total de 1-hexeno y etileno como el porcentaje molar a partir de la díada aplicando las relaciones siguientes:

20

$$[P] = PP + 0,5PH + 0,5PE$$

$$[H] = HH + 0,5PH$$

25

$$[E] = EE + 0,5PE$$

Las asignaciones del espectro de RMN ^{13}C de los copolímeros de propileno/1-hexeno/etileno se calcularon de acuerdo con la tabla a continuación:

Zona	Desplazamiento químico	Asignaciones	Secuencia
1	46,93 – 46,00	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	44,50 – 43,82	$S_{\alpha\alpha}$	PH
3	41,34 -4,23	$S_{\alpha\alpha}$	HH
4	38,00 – 37,40	$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}$	PE
5	35,70 -35,0	4B ₄	H
6	35,00 – 34,53	$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}$	HE
7	33,75 33,20	CH	H
8	33,24	$T_{\delta\delta}$	EPE
9	30,92	$T_{\beta\delta}$	PPE
10	30,76	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
11	30,35	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
12	29,95	$S_{\delta\delta}$	EEE
13	29,35	3B ₄	H
14	28,94 – 28,38	CH	P
15	27,43 – 27,27	$S_{\beta\delta}$	XEE
16	24,67 -24,53	$S_{\beta\beta}$	XEX
17	23,44 -23,35	2B ₄	H
18	21,80 – 19,90	CH ₃	P
19	14,22	CH ₃	H

30

El contenido de 1-hexeno del componente b se ha calculado a partir del contenido total de 1-hexeno de la composición mediante la utilización de la fórmula $C6_{tot} = C6_a \times W_a + C6_b \times W_b$, en la que C6 es el contenido de 1-hexeno y W_a y W_b son las cantidades de los componentes a y b.

35 *Temperatura de inicio de sellado (TIS)*

Preparación de las muestras de película

40 Algunas películas con un grosor de 50 μm se preparan mediante extrusión de cada composición de ensayo en un extrusor Collin monohusillo (relación longitud/diámetro del husillo de 1:25) a una velocidad de estirado de la película de 7 m/min y una temperatura del fundido de 210°C a 250°C. Cada película resultante se superpone sobre una película de 1000 μm de grosor de un homopolímero de propileno con una fracción insoluble en xileno de 97 % en peso y un IF L de 2 g/10 min. Las películas superpuestas se unen entre sí en una prensa Carver a 200°C bajo una carga de 9000 kg, que se mantiene durante 5 minutos. Los laminados resultantes se estiran longitudinal y transversalmente, es decir,

biaxialmente, en un factor de 6 con un estirador de película Karo 4 Brueckener a 160°C, obteniendo de esta manera una película de 20 µm de grosor (18 µm de homopolímero + 2 µm de ensayo).

Determinación de la TIS

5 Se cortaron tiras de película de 6 cm de anchura y 35 cm de longitud del centro de la película de BOPP. Se superpuso la película a una película de BOPP realizada en homopolímero de PP. Las muestras superpuestas se sellaron a lo largo de uno de los lados de 2 cm con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado fue de 5 segundos a una presión de 0,14 MPa (20 psi). La temperatura de inicio de sellado era aproximadamente 10°C inferior a la temperatura de fusión de la composición de ensayo. La tira sellada se cortó en 6 muestras de 15 mm de anchura y suficientemente largas para pinzarlas en los agarres del aparato de ensayo de tracción. Se sometió a ensayo la resistencia del sellado, capacidad de célula de carga: 100 N, velocidad: 100 mm/min y distancia de agarre: 50 mm. Los resultados se expresan como medias de resistencia máxima del sellado (N). Se dejaron enfriar y después se unieron sus extremos no sellados a un aparato Instron en el que se sometieron a ensayo a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

A continuación, se repitió el ensayo modificando la temperatura del modo siguiente:

20 Si la resistencia del sellado <1,5 N, incrementar la temperatura
Si la resistencia del sellado >1,5 N, reducir la temperatura

La variación de la temperatura debe ajustarse escalonadamente; si la resistencia del sellado es próxima al objetivo, seleccionar etapas de 1°C; si la resistencia está lejos del objetivo, seleccionar etapas de 2°C.

25 La resistencia diana del sellado (TIS) se define como la temperatura mínima a la que se alcanza una resistencia del sellado superior o igual a 1,5 N.

Número de geles (recuento de ojo de pez)

30 La determinación del número de geles por m² se llevó a cabo mediante detección visual del número de geles en una película de muestra proyectada mediante un proyector sobre un póster blanco con una escala ampliada. Se cortaron trozos de película de 130 x 7,5 cm de una película estirada como mínimo 30 minutos después de la extrusión (temperatura de la matriz comprendida en el intervalo de entre 250°C y 290°C; temperatura de los rodillos enfriadores: 20°C). La película estirada se preparó tal como se ha indicado anteriormente.

35 El recuento se realiza en 5 trozos diferentes de la misma película y la expresión a continuación proporciona el número final: $No=A/S$, en la que No es el número de geles por m², A es el número de geles en el recuento en 5 trozos de película y S es la superficie total en m² de los 5 trozos de película examinados. Los geles de forma irregular se miden en el punto de máxima extensión.

PREPARACIÓN DEL COPOLÍMERO

Sistema catalítico

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

50 Se preparó aducto microesferoidal de MgCl₂·pC₂H₅OH según el método descrito en el Ejemplo comparativo 5 del documento n.º WO98/44009, con la diferencia de que se añadió BiCl₃ en forma de polvos y en una cantidad de 3 % molar con respecto al magnesio antes de alimentar el aceite.

Procedimiento para la preparación del componente catalítico sólido

55 En un matraz de fondo redondo de 500 ml dotado de agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 300 ml de TiCl₄ a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar a 0°C, se añadieron 9,0 g del aducto esférico (preparado tal como se ha indicado anteriormente) bajo agitación; a continuación, se añadió secuencialmente al matraz 3,3-dipropilglutarato de dietilo. La cantidad de donante interno cargado fue suficiente para alcanzar una relación molar de Mg/donante de 13. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después, se detuvo la agitación, se dejó que sedimentase el producto sólido y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón, a 100°C.

60 Tras extraer el sobrenadante con sifón, se añadió TiCl₄ nuevo y una cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno para generar una relación molar de Mg/diéter de 13. A continuación, se calentó la mezcla a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora bajo agitación. Se detuvo nuevamente la agitación, se dejó que sedimentase el sólido y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. Se lavó el sólido con hexano anhidro seis veces en un gradiente de temperaturas bajando a 60°C y una vez a temperatura ambiente. El sólido obtenido seguidamente se secó al vacío y se analizó.

65

SISTEMA CATALÍTICO Y TRATAMIENTO DE PREPOLIMERIZACIÓN

Antes de introducirlo en el reactor de polimerización, se puso en contacto el componente catalítico sólido indicado anteriormente a 15°C durante aproximadamente 6 minutos con trietilo de aluminio (TEAL) y dicitlopentil dimetoxi silano (DCPMS) como donante externo.

A continuación, el sistema catalítico se sometió a prepolimerización manteniéndolo en suspensión en propileno líquido a 20°C durante aproximadamente 20 minutos antes de introducirlo en el reactor de polimerización.

Polimerización

En un primer reactor de polimerización en fase gaseosa se produjo un copolímero de propileno/1-hexeno (componente (a)) mediante la alimentación en un flujo continuo y constante del sistema catalítico prepolimerizado, hidrógeno (utilizado como regulador del peso molecular), propileno y 1-hexeno en estado gaseoso. El copolímero de polipropileno producido en el primer reactor se descargó en un flujo continuo y se introdujo, en un flujo continuo, en un segundo reactor de polimerización en fase gaseosa, junto con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno, 1-hexeno y propileno en estado gaseoso.

El copolímero de polipropileno producido en el segundo reactor se descargó en un flujo continuo y, tras purgarlo de monómeros no reaccionados, se introdujo, en un flujo continuo, en un tercer reactor de polimerización en fase gaseosa, junto con flujos cuantitativamente constantes de hidrógeno, 1-hexeno y propileno en estado gaseoso.

Las condiciones de polimerización se informan en la Tabla 1.

Tabla 1

		Ej. 1
Alimentación de catalizador	g/h	14,3
Relación en peso de TEAL/componente catalítico sólido	g/g	4
Relación en peso de TEAL/donante D	g/g	10
Prepolimerización		
Temperatura		20
Tiempo de residencia		34
Primer reactor de fase gaseosa		
Temperatura de polimerización	°C	75
IF	g/10min	5,4
Presión	barg	15
H2/C3		
C6/C6+C3	mol/mol	0,0035
primer reactor dividido (cantidad A)	% en peso	24
Segundo reactor de fase gaseosa		
Temperatura de polimerización	°C	75
Presión	barg	15
IF *	g/10min	6,1
H2/C3	mol/mol	0,035
C6/C6+C3	mol/mol	0,194
segundo reactor dividido (cantidad B)	% en peso	26
Tercer reactor de fase gaseosa		
Temperatura de polimerización	°C	65
Presión	barg	14
IF *	g/10min	6,2
H2/C3	mol/mol	0,051
C2/C2+C3	mol/mol	0,032
tercer reactor dividido (cantidad C)	% en peso	50
C3=propileno; C6=1-hexeno; C2=etileno; H2=hidrógeno		

Al polímero obtenido según la Tabla 1 se realizaron las adiciones siguientes: 0,05 % de Irq.1010; 0,1 % de Irq.168 y 0,05 % de CaSt y después se peletizó. Las características de las composiciones se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ej.1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
componente a)				
IF	g/10'	5,4	4,2 **	4,4

ES 2 947 883 T3

(continuación)

		Ej.1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
componente a)				
dividido	% en peso	24	54	60
contenido de C6	% en peso	7,3	10,9	7,4
soluble en xileno a 25°C	% en peso	18,1	35.9*	18,0
componente b)				
IF	g/10'	6,8 **	-	-
contenido de C6	% en peso	12.2*	-	-
dividido		26	-	-
soluble en xileno a 25°C (a+b)	% en peso	28,1	-	
fracción Xs de C6	% en peso	25,4	-	
componente c)				
IF	g/10'	5,5 **	5,4	7,8
contenido de C2	% en peso	4.7*	5,0	4,6
soluble en xileno a 25°C	% en peso	6,0	9,6	7,0
fracción Xs de C2	% en peso	15	--	-
composición				
IF tot.	g/10'	5,8	4,7	5,5 **
soluble en xileno a 25°C	% en peso	17,1	23,8	13,1
Tf	°C	131,3	130,3	134,4
Tc	°C	85,9	81,9	-
C6 tot.	% en peso	4,9		
TIS en película de BOPP (RDM)	°C	75	75	98
Tf-tis	°C	56,3	55,3	36,4
Tf-Tc	°C	45,4	48,4	-
Geles ≥ 0,1 mm	nr/m ²	100	760	-
C3=propileno; C6=1-hexeno; C2=etileno * calculado mediante la utilización de la fórmula $\log MFR_{tot} = X_a \log MFR_a + X_b \log MFR_b$; ** calculado mediante la utilización de la fórmula general $Y_{tot} = X_a Y_a + X_b Y_b$, en la que Y es el contenido de comonómero y Xa y Xb son las fracciones ($X_a + X_b = 1$).				

El Ejemplo comparativo 2 es el Ejemplo 4 del documento n.º WO 2018/202396.

5

El Ejemplo comparativo 3 es el Ejemplo 4 del documento n.º WO 2017/097579.

A partir de los resultados en la Tabla 2 resulta que la Tf-TIS más alta y la Tf-Tc más baja se obtienen con la composición según la invención aunque el punto de fusión de la composición globalmente es sustancialmente igual. TIS es más baja que en el Ejemplo comparativo 3, aunque es igual que en el Ejemplo comparativo 2. Sin embargo, el Ejemplo comparativo 2 presenta adicionalmente una fracción soluble en xileno prácticamente dos veces más elevada.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero de propileno, que comprende:
 - 5 a) entre 15 % en peso y 35 % en peso de un copolímero de propileno/1-hexeno que contiene entre 6,2% y 8,5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min;
 - 10 b) entre 15 % en peso y 35 % en peso de un copolímero de propileno/1-hexeno que contiene entre 10,4 % y 14,5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 8,5 g/10 min;
 - 15 c) entre 38 % en peso y 68 % en peso de un copolímero de propileno/etileno que contiene entre 3,4 % y 5,7 % en peso de unidades derivadas de 1-etileno que presentan un índice de fluidez (IF, medido según la norma ASTM D 1238-13, 230°C/2,16 kg, es decir, a 230°C con una carga de 2,16 kg) de entre 3,5 y 12,0 g/10 min;

en donde la suma de las cantidades en a), b) y c) es de 100;
en la que:

 - 20 i) la cantidad total de unidades derivadas de 1-hexeno de los componentes a) y b) está comprendida entre 9,4 % en peso y 11,6 % en peso;
 - ii) el contenido soluble de xileno a 25°C de la composición está comprendido entre 14,2 % en peso y 19,3 % en peso;
 - 25 iii) el contenido de 1-hexeno de la composición está comprendido entre 3,7 % en peso y 6,4 % en peso;
 - iv) el punto de fusión de la composición está comprendido entre 128°C y 135°C, medido mediante CDB;
 - v) el contenido soluble de xileno a 25°C del componente c) está comprendido entre 3,7 % en peso y 7,8 % en peso.
- 30 2. Composición de polímero de propileno según la reivindicación 1, en la que el componente a) está comprendido entre 20 % en peso y 31 % en peso; el componente b) está comprendido entre 20 % en peso y 31 % en peso y el componente c) está comprendido entre 42 % en peso y 62 % en peso.
- 35 3. Composición de polímero de propileno según la reivindicación 2, en la que el componente a) está comprendido entre 22 % en peso y 28 % en peso; el componente b) está comprendido entre 22 % en peso y 28 % en peso y el componente c) está comprendido entre 45 % en peso y 58 % en peso.
- 40 4. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente a) contiene entre 6,8 % en peso y 8,1 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno.
5. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el componente b) contiene entre 11,2 % en peso y 13,9 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno.
- 45 6. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente c) contiene entre 3,9 % en peso y 5,1 % en peso de unidades derivadas de etileno.
7. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la suma de componentes a) + b) presenta un contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25°C comprendida entre 18,0 % en peso y 32,0 % en peso.
- 50 8. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el contenido soluble en xileno a 25°C está comprendido entre 15,3 % en peso y 18,7 % en peso.
- 55 9. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno de la composición está comprendido entre 3,9 % en peso y 5,4 % en peso.
- 60 10. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el punto de fusión de la composición está comprendido entre 129°C y 133°C.
11. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el contenido soluble en xileno a 25°C de componente c) está comprendido entre 4,1 % en peso y 6,8 % en peso.

ES 2 947 883 T3

12. Composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el componente c) presenta un contenido de unidades derivadas de etileno en la fracción soluble en xileno a 25°C comprendido entre 10,0 % en peso y 17,0 % en peso.
- 5 13. Película que comprende la composición de polímero de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Película según la reivindicación 13, que es una película estirada.
- 10 15. Película según la reivindicación 13, que es una película de BOPP.