

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 955**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 4/657 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2018 PCT/EP2018/067900**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2019 WO19015949**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2018 E 18737578 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 3655445**

54 Título: **Copolímeros de propileno**

30 Prioridad:

19.07.2017 EP 17182151

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

23.05.2024

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MASSARI, PAOLA;
CATHELIN, CAROLINE;
CAVALIERI, CLAUDIO;
CIARAFONI, MARCO;
PANTALEONI, ROBERTO;
MORINI, GIAMPIERO;
VITALE, GIANNI;
PIEMONTESE, FABRIZIO;
COLLINA, GIANNI y
GADDI, BENEDETTA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 969 955 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

Copolímeros de propileno

5 Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a copolímeros de propileno que comprenden 1-hexeno para su uso en películas, tales como películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP) y películas fundidas que tienen una temperatura de inicio de sellado baja.

10

Antecedentes de la invención

Los copolímeros de propileno y 1-hexeno ya se conocen en la técnica, por ejemplo, el documento WO 2006/002778 se refiere a un copolímero de propileno y 1-hexeno que tiene desde 0.2 a 5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno. Este copolímero tiene una distribución de peso molecular de tipo monomodal y se usa para sistemas de tuberías.

15

El documento WO 2009/077287 se refiere a un copolímero de propileno con hexeno-1 que contiene desde 5 a 9 % en peso de unidades recurrentes derivadas de 1-hexeno, teniendo dicho copolímero una temperatura de fusión desde 125 °C a 140 °C e índice de flujo de fusión (ASTM D1238, 230 °C/2.16 kg) desde 0.1 a 3 g/10 min.

20

El documento WO 2015/062787 se refiere a copolímeros multimodales de propileno y 1-hexeno que tienen un contenido de unidades derivadas de hexeno-1 que oscila entre 0.6 % en peso y 3.0 % en peso, especialmente adecuados para la producción de láminas industriales.

25

El solicitante descubrió que es posible producir BOPP y películas fundidas que tengan un valor bajo de turbidez y una temperatura de inicio de sellado (SIT) baja usando un copolímero multimodal de propileno 1-hexeno.

Sumario de la invención

30

Por tanto, la presente divulgación proporciona un copolímero de propileno 1-hexeno que contiene desde 5.7 a 7.7 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que tiene:

a) solubilidad en xileno a 25 °C que oscila entre 7.0 % en peso y 15.0 % en peso;

35

b) la temperatura de fusión, medida por DSC, que oscila entre 143.0 °C y 148.0 °C;

c) Índice de flujo de fusión (MFR, medido según la norma ASTM D 1238, 230 °C/2.16 kg, es decir, a 230 °C, con una carga de 2.16 kg) desde 3.5 a 8.0 g/10 min;

40

d) contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25 °C que oscila entre 13.5 % en peso y 18.5 % en peso

Descripción detallada de la invención

45

La presente divulgación proporciona un copolímero de propileno 1-hexeno que contiene desde 5.7 a 7.7 % en peso, preferiblemente desde 5.9 a 7.5 % en peso, más preferiblemente desde 6.0 a 7.0 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que tienen:

a) solubilidad en xileno a 25 °C que oscila entre 7.0 % en peso y 15.0 % en peso, preferiblemente desde 8.0 % en peso a 14.0 % en peso; más preferiblemente desde 8.5 % en peso a 13.5 % en peso;

50

b) la temperatura de fusión, medida por DSC, que oscila entre 143.0 °C y 148.0 °C; preferiblemente desde 144.0 °C a 147.0 °C;

55

c) Índice de flujo de fusión (MFR, medido según la norma ASTM D 1238, 230 °C/2.16 kg, es decir, a 230 °C, con una carga de 2.16 kg) desde 3.5 a 8.0 g/10 min; preferiblemente desde 3.8 a 7.5 g/10 min; más preferiblemente desde 4.0 a 6.5 g/10 min;

d) contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25 °C que oscila entre 13.5 % en peso y 18.5 % en peso; preferiblemente desde 14.0 % en peso a 17.5 % en peso; más preferiblemente desde 14.5 % en peso a 17.0 % en peso.

60

El copolímero de propileno 1-hexeno de la presente divulgación contiene sólo unidades derivadas de propileno y 1-hexeno.

65

Las dichas cantidades de unidades de 1-hexeno se refieren al peso total del copolímero.

Los valores de la temperatura de fusión se determinan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), según la norma ISO 11357-3, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

El copolímero de propileno 1-hexeno de la presente divulgación está dotado de una turbidez baja y una temperatura de inicio de sellado (SIT) baja, de modo que este material se puede usar ventajosamente para la producción de películas, en particular películas fundidas o BOPP. En particular, la turbidez medida en una película de 50 μm es inferior al 0.40 %, preferiblemente inferior al 0.30 %.

El copolímero de propileno 1-hexeno de la presente divulgación se puede obtener con procedimientos de polimerización llevados a cabo en presencia de catalizadores estereoespecíficos de Ziegler-Natta soportados sobre dihaluros de magnesio. Dosificando apropiadamente el regulador de peso molecular (preferiblemente hidrógeno).

Como se ha mencionado anteriormente, la regulación del peso molecular se lleva a cabo usando reguladores conocidos, en particular hidrógeno.

Los catalizadores de polimerización estereoespecíficos comprenden el producto de la reacción entre:

1) un componente sólido, que contiene un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones (donador interno) soportado sobre dihaluro de magnesio (preferiblemente cloruro);

2) un compuesto de alquil aluminio (cocatalizador); y, opcionalmente,

3) un compuesto donador de electrones (donador externo).

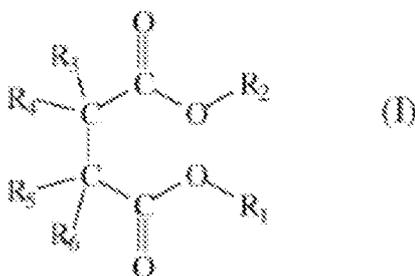
Preferiblemente, dichos catalizadores son capaces de producir homopolímeros de propileno que tienen un índice isotáctico superior al 90 % (medido como cantidad en peso de la fracción insoluble en xileno a temperatura ambiente).

El componente (1) catalítico sólido contiene como donador de electrones un compuesto generalmente seleccionado entre éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos.

Los catalizadores que tienen las características mencionadas anteriormente son bien conocidos en la literatura de patentes; particularmente ventajosos son los catalizadores descritos en la Patente de los Estados Unidos 4,399,054 y la Patente Europea 45977.

Entre dichos compuestos donadores de electrones son especialmente adecuados los ésteres del ácido ftálico y los ésteres del ácido succínico.

Los ésteres de ácido succínico adecuados están representados por la fórmula (I):



en la que los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado C1-C20, que contiene opcionalmente heteroátomos; los radicales R₃ a R₆ iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado C1-C20, que contiene opcionalmente heteroátomos, y los radicales R₃ a R₆ que están unidos al mismo átomo de carbono se pueden unir para formar un ciclo.

R₁ y R₂ son preferiblemente grupos alquilo C1-C8, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo. Son particularmente preferidos los compuestos en los que R₁ y R₂ se seleccionan entre alquilos primarios y en particular alquilos primarios ramificados. Ejemplos de grupos R₁ y R₂ adecuados son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Son particularmente preferidos etilo, isobutilo y neopentilo.

Uno de los grupos preferidos de compuestos descritos por la fórmula (I) es aquel en el que R_3 a R_5 son hidrógeno y R_6 es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo ramificado que tiene desde 3 a 10 átomos de carbono. Otro grupo preferido de compuestos dentro de los de fórmula (I) es aquel en el que al menos dos radicales desde R_3 a R_6 son diferentes desde hidrógeno y se seleccionan entre un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado C1-C20, que contiene opcionalmente heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos en los que los dos radicales diferentes del hidrógeno están unidos al mismo átomo de carbono. Por otra parte, también son particularmente preferidos los compuestos en los que al menos dos radicales diferentes de hidrógeno están unidos a diferentes átomos de carbono, es decir, R_3 y R_5 o R_4 y R_6 .

Otros donadores de electrones particularmente adecuados son los 1,3-diéteres, como se ilustra en las Solicitudes de la Patente Europea Publicadas EP-A-361 493 y 728769.

Como cocatalizadores (2) se usan preferiblemente los compuestos de trialquil aluminio, tales como Al-trietilo, Al-triisobutilo y Al-tri-n-butilo.

Los compuestos (3) donadores de electrones que pueden usarse como donadores de electrones externos (agregados al compuesto Al-alquilo) comprenden los ésteres de ácidos aromáticos (tales como benzoatos alquílicos), compuestos heterocíclicos (tales como los 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y la 2,6-diisopropilpiperidina), y en particular compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR (donde R es un radical hidrocarburo). Ejemplos de los dichos compuestos de silicio son los de fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, donde a y b son números enteros desde 0 a 2, c es un número entero desde 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^1 , R^2 y R^3 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos.

Se prefiere especialmente el xiltrimetoxisilano (2,3-dimetil-2-trimetoxisilil-butano).

Los 1,3-diéteres mencionados anteriormente también son adecuados para usarse como donadores externos. En el caso de que el donador interno sea uno de dichos 1,3-diéteres, se puede omitir el donador externo.

Los catalizadores se pueden poner en contacto previamente con pequeñas cantidades de olefina (prepolimerización), manteniendo el catalizador en suspensión en un disolvente hidrocarburo y polimerizando a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 60 °C, produciendo por tanto una cantidad de polímero desde 0.5 a 3 veces el peso del catalizador.

Los dichos polímeros de propileno-hexeno-1 se producen con un procedimiento de polimerización ilustrado en la solicitud EP 1 012 195.

En detalle, el dicho procedimiento comprende alimentar los monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto polimérico de dichas zonas de polimerización. En el dicho procedimiento, las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una (primera) de las dichas zonas de polimerización (ascendente) en condiciones de fluidización rápida, abandonan dicho ascendente y entran en otra (segunda) zona de polimerización (bajante) a través de la cual fluyen hacia abajo en una forma densificada bajo la acción de la gravedad, abandonan dicha bajante y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciéndose por tanto una circulación de polímero entre la tubería ascendente y la bajante.

En la bajante se alcanzan valores elevados de densidad del sólido, que se aproximan a la densidad aparente del polímero. Por tanto se puede obtener una ganancia positiva de presión a lo largo de la dirección del flujo, de modo que sea posible reintroducir el polímero en el tubo ascendente sin la ayuda de medios mecánicos especiales. De este modo se establece una circulación en "bucle", que está definida por el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida en el sistema.

Generalmente, la condición de fluidización rápida en el tubo ascendente se establece alimentando una mezcla de gases que comprende los monómeros relevantes al dicho tubo ascendente. Es preferible que la alimentación de la mezcla de gases se realice por debajo del punto de reintroducción del polímero en dicho tubo ascendente mediante el uso, cuando sea apropiado, de medios distribuidores de gas. La velocidad del gas de transporte en el tubo ascendente es superior a la velocidad de transporte en las condiciones de funcionamiento, preferiblemente desde 2 a 15 m/s.

Generalmente, el polímero y la mezcla gaseosa que sale del tubo ascendente se transportan a una zona de separación sólido/gas. La separación sólido/gas se puede efectuar usando medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero ingresa a la bajante. La mezcla gaseosa que sale de la zona de separación se comprime, se enfría y se transfiere, dado el caso con la adición de monómeros complementarios y/o reguladores del peso molecular, al tubo ascendente. La transferencia se puede realizar mediante una tubería de reciclaje de la mezcla gaseosa.

El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización se puede efectuar midiendo la cantidad de polímero que sale de la bajante usando medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, tales como válvulas mecánicas.

- 5 Los parámetros operativos, tales como la temperatura, son los habituales en el procedimiento de polimerización de olefinas, por ejemplo entre 50 y 120 °C.

Este procedimiento de primera fase se puede llevar a cabo bajo presiones operativas de entre 0.5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1.5 y 6 MPa.

- 10 Ventajosamente, se mantienen uno o más gases inertes en las zonas de polimerización, en cantidades tales que la suma de las presiones parciales de los gases inertes esté preferiblemente entre el 5 y el 80 % de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser, por ejemplo, nitrógeno o propano.

- 15 Los diversos catalizadores se alimentan al tubo ascendente en cualquier punto de dicho tubo ascendente. Sin embargo, también se pueden alimentar en cualquier punto de la bajante. El catalizador puede estar en cualquier estado físico, por lo tanto se pueden utilizar catalizadores ya sea en estado sólido o líquido.

- 20 El copolímero de la presente divulgación también puede contener aditivos comúnmente usados para polímeros de olefina como, por ejemplo, agentes nucleantes y clarificantes y coadyuvantes de procesamiento.

El copolímero de propileno 1-hexeno de la presente invención se puede utilizar ventajosamente para la producción de películas. Preferiblemente película fundida o de BOPP mono o multicapa en la que al menos una capa comprende el copolímero de propileno 1-hexeno de la presente divulgación.

- 25 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la presente invención sin propósito limitante.

Ejemplos

- 30 Los datos relacionados con los materiales poliméricos y las películas de los ejemplos se determinan mediante los métodos que se describen a continuación.

Temperatura de fusión (ISO 11357-3)

- 35 Determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Una muestra que pesa 6 ± 1 mg se calienta a 200 ± 1 °C a una velocidad de 20 °C/min y se mantiene a 200 ± 1 °C, durante 2 minutos en una corriente de nitrógeno y luego se enfría a una velocidad de 20 °C/min a 40 ± 2 °C, manteniéndose así a esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego, la muestra se fusiona nuevamente a una velocidad de aumento de temperatura de 20° C/min hasta $200^\circ \text{C} \pm 1$. Se registra el barrido de fusión, se obtiene un termograma (°C vs. mW) y, a partir de este, las temperaturas se leen los picos correspondientes. Se toma como temperatura de fusión la temperatura correspondiente al pico de fusión más intenso registrado durante la segunda fusión.

índice de flujo de fusión (MFR)

- 45 Determinado según la norma ASTM D 1238, a 230 °C, con una carga de 2.16 kg.

Solubilidad en xileno a 25 °C

- 50 Se introducen 2.5 g de polímero y 250 ml de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se eleva en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución transparente así obtenida se mantiene entonces a reflujo y agitación durante 30 minutos más. A continuación se mantiene el matraz cerrado durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y también en un baño de agua termostático a 25 °C, durante 30 minutos. El sólido así formado se filtra sobre papel de filtro rápido. Se vierten 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, el cual se calienta sobre una placa calefactora bajo flujo de nitrógeno, para eliminar el disolvente por evaporación. A continuación se mantiene el recipiente en una estufa a 80 °C al vacío hasta obtener un peso constante. Luego se calcula el porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

- 60 Determinación del contenido de 1-hexeno por RMN.

Los espectros ¹³C RMN se adquieren en un espectrómetro AV-600 que funciona a 150.91 MHz en el modo de transformada de Fourier a 120 °C. El pico del propileno CH se usó como referencia interna en 28.83. El espectro ¹³C RMN se adquiere usando los siguientes parámetros:

- 65

ES 2 969 955 T3

| | |
|------------------------------|---------------|
| Ancho espectral (SW) | 60 ppm |
| Centro de espectro (01) | 30 ppm |
| Secuencia de desacoplamiento | WALTZ 65_64pl |
| Programa de pulso | ZGPG |
| Longitud de pulso (P1) | para 90° |
| Número total de puntos (TD) | 32 K |
| Retraso de relajación | 15 s |
| Número de transitorios | 1500 |

La cantidad total de 1-hexeno como porcentaje molar se calcula a partir de diada usando las siguientes relaciones:

$$[P] = PP + 0.5PH$$

$$[H] = HH + 0.5PH$$

5

Las asignaciones del espectro ¹³C RMN de copolímeros de propileno/1-hexeno se han calculado según la siguiente tabla:

| Zona | Desplazamiento químicos | Asignaciones | Secuencia |
|------|-------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | 46.93 - 46.00 | S _{αα} | PP |
| 2 | 44.50 - 43.82 | S _{αα} | PH |
| 3 | 41.34 - 4.23 | S _{αα} | HH |
| 4 | 38.00 - 37.40 | S _{αγ} + S _{αδ} | PE |
| 5 | 35.70 - 35.0 | 4B ₄ | H |
| 6 | 35.00 - 34.53 | S _{αγ} + S _{αδ} | HE |
| 7 | 33.75 - 33.20 | CH | H |
| 8 | 33.24 | T _{δδ} | EPE |
| 9 | 30.92 | T _{βδ} | PPE |
| 10 | 30.76 | S _{γγ} | XEE |
| 11 | 30.35 | S _{γδ} | XEEE |
| 12 | 29.95 | S _{δδ} | EEE |
| 13 | 29.35 | 3B ₄ | H |
| 14 | 28.94 - 28.38 | CH | P |
| 15 | 27.43 - 27.27 | S _{βδ} | XEE |
| 16 | 24.67 - 24.53 | S _{ββ} | XEX |
| 17 | 23.44 - 23.35 | 2B ₄ | H |
| 18 | 21.80 - 19.90 | CH ₃ | P |
| 19 | 14.22 | CH ₃ | H |

10

Temperatura de inicio del sello (SIT)

Preparación de las muestras de película.

15

Se preparan algunas películas con un espesor de 50 μm extruyendo cada composición de prueba en una extrusora Collin de un solo tornillo (proporción longitud/diámetro del tornillo 1:25) a una velocidad de estiramiento de la película de 7 m/min y una temperatura de fusión de 210-250 °C. Cada película resultante se superpone a una película de 1000 μm de espesor de un homopolímero de propileno que tiene una fracción insoluble en xileno del 97 % en peso y un

ES 2 969 955 T3

MFR 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 una camilla de película Karo 4 Brueckener a 160 °C, obteniendo así una película de 20 µm de espesor (homopolímero de 18 µm + prueba de 2 µm).

5 Determinación del SIT.

10 Se cortan tiras de película de 6 cm de ancho y 35 cm de longitud desde el centro de la película de BOPP a la que se superpuso una película de BOPP hecha de homopolímero del PP. Las muestras superpuestas se sellan a lo largo de uno de los lados de 2 cm con un sellador Brugger Feinmechanik, modelo HSG-ETK 745. El tiempo de sellado es de 5 segundos a una presión de 0.14 MPa (20 psi). La temperatura de sellado inicial es de aproximadamente 10 °C menor que la temperatura de fusión de la composición de prueba. La tira sellada se corta en 6 muestras de 15 mm de ancho, lo suficientemente largas como para ser recogidas en las mordazas del probador de tracción. Se prueba la resistencia del sellado y la capacidad de la celda de carga es de 100 N, la velocidad transversal es de 100 mm/min y la distancia de agarre es de 50 mm. Los resultados se expresan como el promedio de la resistencia máxima del sellado (N). se dejan enfriar y luego sus extremos sin sellar se unen a una máquina Instron donde se prueban a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

20 Luego se repite la prueba cambiando la temperatura de la siguiente manera:

Si la fuerza del sello es <1.5 N, entonces se aumenta la temperatura.

Si la fuerza del sello es >1.5 N, entonces se disminuye la temperatura.

25 La variación de temperatura se debe ajustar etapa a etapa, si la resistencia del sellado está cerca de la diana, se seleccionan las etapas de 1 °C si la resistencia está lejos de la diana, se seleccionan las etapas de 2 °C. La resistencia de sellado diana (SIT) se define como la temperatura más baja a la que se logra una resistencia de sellado superior o igual a 1.5 N.

30 La SIT. es la temperatura mínima de sellado a la cual el sello no se rompe cuando se aplica una carga de al menos 2 Newtons en dichas condiciones de prueba.

Determinación de la turbidez

35 Se preparan algunas películas con un espesor de 50 µm extruyendo cada composición de prueba en una extrusora Collin de un solo tornillo (proporción longitud/diámetro del tornillo 1:25) a una velocidad de estirado de la película de 7 m/min y una temperatura de fusión de 210-250 °C.

40 Se han usado muestras de película de 50 µm. El valor de turbidez se mide usando una unidad fotométrica Gardner conectada a un medidor de la turbidez tipo UX-10 o un instrumento equivalente que tenga G.E. Fuente de luz 1209 con filtro "C". Se utilizan muestras de referencia de turbidez conocida para calibrar el instrumento según la norma ASTM D1003.

45 Preparación del copolímero de propileno con 1-hexeno.

Ejemplos 1-3 y ejemplo comparativo 4

Procedimiento de preparación del aducto esférico.

50 Se preparó el aducto microesferoidal $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ según el método descrito en el ejemplo comparativo 5 del documento WO98/44009, con la diferencia de que antes se ha agregado $BiCl_3$ en forma de polvo y en una cantidad de 3 % mol con respecto al magnesio se ha agregado antes de la alimentación del aceite.

55 Procedimiento de preparación del componente catalizador sólido.

60 En un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con agitador mecánico, refrigerador y termómetro, se introdujeron 300 ml de $TiCl_4$ a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 0°C, mientras se agitaba, se agregaron secuencialmente al matraz ftalato de diisobutilo y 9.0 g del aducto esférico (preparado como se describe anteriormente). La cantidad de donador interno cargado fue tal que cumplió con una proporción molar de Mg/donador de 8. La temperatura se elevó a 100 °C y se mantuvo durante 2 horas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se extrajo el líquido sobrenadante a 100 °C. Después de eliminar el sobrenadante, se agregó $TiCl_4$ fresco adicional para alcanzar nuevamente el volumen de líquido inicial. Luego se calentó la mezcla a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo de nuevo la agitación, se dejó sedimentar el sólido y se extrajo el líquido sobrenadante. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces en un gradiente de temperatura hasta 60 °C y una vez a temperatura ambiente. Luego el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

ES 2 969 955 T3

Tratamiento de prepolimerización

Antes de introducirlo en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente se puso en contacto con trietil aluminio (TEAL) y diisopropil dimetoxi silano como donador externo como se informa en la tabla 1.

Polimerización

Los copolímeros se preparan polimerizando propileno y hexeno-1 en presencia de un catalizador en condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización como se describe en el documento EP 1 012 195 sin que se haya usado barrera.

El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, ascendente y descendente. Las condiciones de fluidización rápida se establecen en el tubo ascendente reciclando el gas del separador gas-sólido.

Las principales condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo | | Comp. 4 | 1 | 2 | 3 |
|--|-----------|---------|-------|-------|-------|
| TEAL/ donador externo | p/p | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| TEAL/ catalizador | p/p | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Temperatura | °C | 81 | 86 | 86 | 86 |
| Presión | bar-g | 21 | 21 | 21 | 21 |
| Tubo ascendente de retención dividido | % en peso | 40 | 40 | 40 | 40 |
| bajante | % en peso | 60 | 60 | 60 | 60 |
| C6 | % mol | 4.6 | 5.95 | 5.4 | 6.1 |
| H ₂ /C ₃ | mol/mol | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 |
| C6/C6+C3 | mol/mol | 0.052 | 0.07 | 0.064 | 0.073 |
| C3 = propileno; C6 = 1-hexeno H2 = hidrógeno | | | | | |

Las partículas de polímero que salen del reactor se someten a un tratamiento con vapor para eliminar los monómeros reactivos y las sustancias volátiles, y luego se secan.

Las propiedades del copolímero obtenido en los ejemplos 1-4 se indican en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

El ejemplo comparativo 5 es el ejemplo 1 del documento PCT/EP2016/078415.

Las propiedades de los copolímeros obtenidos en el ejemplo comparativo 5 se indican en la tabla 2.

Tabla 2

| | | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. Comp. 4 | Ej. Comp. 5 |
|--|-----------|-------|-------|-------|-------------|-------------|
| Contenido total de 1-hexeno | % en peso | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 4.7 | 7.4 |
| Contenido de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25 °C | % en peso | 15.6 | 14.6 | 16.6 | 13.0 | nm |
| MFR | g/10 min | 5.8 | 6.7 | 5.7 | 4.5 | 4.4 |
| Solubles en xileno 25 °C | % en peso | 9.1 | 10.7 | 13.0 | 3.8 | 18.0 |

ES 2 969 955 T3

(continuación)

| | | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. Comp. 4 | Ej. Comp. 5 |
|------------------------|----|-------|-------|-------|----------------|----------------|
| Temperaturas de fusión | °C | 144.6 | 144.8 | 145.8 | 146.5 | 143.7 |
| Turbidez (película) | % | 0.21 | 0.40 | 0.20 | 0.79 | 0.55 |
| SIT | °C | 106 | 103 | 100 | 114 | 91 |
| nm= no medido | | | | | | |

5 De la tabla 2, los copolímeros de los ejemplos 1-3 tienen mejor turbidez con respecto al copolímero de los ejemplos comparativos 4 y 5.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero de propileno 1-hexeno que contiene desde 5.7 a 7.7 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno que tiene:
- a) solubilidad en xileno a 25 °C que oscila entre 7.0 % en peso y 15.0 % en peso;
 - b) la temperatura de fusión, medida por DSC según la norma ISO 11357-3, que oscila entre 143.0 °C y 148.0 °C;
 - 10 c) Índice de flujo de fusión (MFR, medido según la norma ASTM D 1238, 230 °C/2.16 kg, desde 3.5 a 8.0 g/10 min.
 - d) contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25 °C que oscila entre 13.5 % en peso y 18.5 % en peso
- 15 2. El copolímero de propileno 1-hexeno según la reivindicación 1, que contiene desde 5.9 a 7.5 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno.
- 20 3. El copolímero de propileno 1-hexeno según las reivindicaciones 1 o 2, que contiene desde 6.0 a 7.0 % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno.
4. El copolímero de propileno 1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la solubilidad en xileno a 25 °C oscila entre 8.0 % en peso y 14.0 % en peso.
- 25 5. El copolímero de propileno 1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la solubilidad en xileno a 25 °C oscila entre 8.5 % en peso y 13.5 % en peso.
6. El copolímero de propileno 1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la temperatura de fusión, medida por DSC, oscila entre 144.0 °C y 147.0 °C.
- 30 7. El copolímero de propileno-1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que tiene un contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25 °C que oscila entre 14.0 % en peso y 17.5 % en peso.
- 35 8. El copolímero de propileno-1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que tiene un contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en la fracción soluble en xileno a 25 °C que oscila entre 14.5 % en peso y 17.0 % en peso.
- 40 9. El copolímero de propileno 1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el índice de flujo de fusión oscila entre 3.8 y 7.5 g/10 min.
- 45 10. El copolímero de propileno 1-hexeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el índice de flujo de fusión oscila entre 4.0 y 6.0 g/10 min.
11. Una película que comprende el copolímero de propileno 1-hexeno de las reivindicaciones 1-10.
12. Una película de BOPP según la reivindicación 11, que comprende el copolímero de propileno 1-hexeno de las reivindicaciones 1-10.